BAND 92 SEPTEMBER 1940 *Postverlagsort Dresden* HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII
MAR 6 1941
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bern (Schweiz).

Feitknecht, W. (Bern), Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle (mit 2 Abb.) 257

Aus dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G., Berlin.

Ruska, H. (Berlin), Über Strukturen von Zellulosefasern (mit 20 Abb.) 276

Aus dem Dänischen Zucker-Forschungsinstitut, Kopenhagen (Dänemark).

Brieghel-Müller, A. (Kopenhagen, Dänemark), Die Entwicklung und der jetzige Stand der Theorie der Filtration von Suspensionen (mit 1 Abb.) 285

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München (Vorstand: Prof. Dr. G Scheibe).

Katheder, F. (München), Fluoreszenzuntersuchungen an Monomethin-zyanin-Farbstoffen, insbesondere an reversibel polymeren Monomethin-zyaninen, I. (mit 14 Abb.) 299

Aus dem van't Hoff-Laboratorium der Reichsuniversität Utrecht (Holland).

Kruyt, H. R., und **H. L. van Nouhuys** (Utrecht, Holland), Das Silbersol (mit 12 Abb.) 325

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Kauffmann, H. (Leipzig), Zur Kenntnis der Burton'schen Regel bei positiven Hydrosolen. I. Allgemeiner und präparativer Teil (mit 9 Abb.) 343

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Angelescu, E., und **A. Woinarosky** (Bukarest, Rumänien), Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad der lyophilen Kolloide. III. Die Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Palmitat- und Steareatlösungen in Gegenwart von meta- und para-Kresol (mit 6 Abb.) 355

Aus dem Laboratorium der Dai-Nippon Zelluloid K. K., Osaka (Japan).

Wadano, M. (Osaka, Japan), Zur Chemie der Zelluloidbildung, V. Über die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids in Abhängigkeit von Nitrozellulose und Kampfer. Ein Beispiel des Einflusses der Teilchengröße und Polarität einer Komponente auf die mechanischen Eigenschaften des Gels (mit 10 Abb.) 362

Referate:

II. Film- und Fadenforschung 370
III. Kolloidforschung 371
IV. Methoden, Apparate und Analyse 373
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 373
VI. Biochemie und Medizin 374
VII. Technische Kolloidforschung (mit 1 Abbildung) 376

Bücherbesprechungen:

Bamann, E., und K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung. Lieferung I 379

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kröhnke, O., und G. Masing, Der Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe und ihrer Legierungen. Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. III 379
Lietzmann, W., Funktion und graphische Darstellung 379
Fink, L., Photographische Meßtechnik . . 380
Plank, R., Beiträge zur Kälte- und Lebensmitteltechnik. Vorträge auf dem Fortbildungskursus im Januar und Februar 1940 unter wissenschaftlicher Leitung von Prof. Dr.-Ing. R. Plank, VDI 380
Ebert, H., Die Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft Heft 1) . . 380
Weigelt, J., 10 Jahre Geologisch-Paläontologisches Institut Halle a. d. S. 380
Schulz, H., Wirkung und Anwendung der unorganischen Arzneistoffe. 3. Auflage . 380
Schulz, H., Wirkung und Anwendung der deutschen Arzneipflanzen. 3. Auflage . . 381
v. Czetsch, H., und F. Schmidt, Salben und Salbengrundlagen. Ein Leitfaden für Ärzte und Apotheker. Mit einem Beitrag „Die Aufgaben der Arbeitsschutzsalben" von R. Jäger 381
Nitsche, R., und G. Pfestorf, Prüfung und Bewertung elektrotechnischer Isolierstoffe 381
Limbach, S., Kautschuk. (Roh- und Werkstoffe. Gewinnung, Verarbeitung und wirtschaftliche Nutzung) 381
Jahrbuch Heyden, Bd. 11, 1939 382
Greiling, W., Chemiker kämpfen für Deutschland 383

Patent-Teil

Becker, W. (Hamburg), Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit bituminöser Bindemittel (Patentübersicht) 382

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Angelescu, E., und A. Woinarosky, Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad der lyophilen Kolloide. IV. Leitfähigkeit von Na-Oleatlösungen usw.

Balarew, D., Über die Thomson'sche Gleichung für Tropfen und Kristalle.

Briegel-Müller, A., Über Filtrationsuntersuchungen I.

Elöd, E., H. Nowotny und H. Zahn, Über den Aufbau der Wolle und deren Reaktionsfähigkeit.

Feitknecht, W., Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle, II.

Funk, W., Berichte über Neuerungen auf dem Gebiete der Keramik. I. Feuerfeste Isoliersteine. (Ein Überblick über im Jahre 1939 bekannt gewordene Patente.)

Kauffmann, H., Über die Gültigkeit der Burton'schen Regel bei positiven Hydrosolen, II.

Katheder, F., Fluoreszenzuntersuchungen an Monomethin-zyanin-Farbstoffen, insbesondere an reversibel polymeren Monomethin-zyanen, II.

Klages, F., Über anomale osmotische Effekte an Kettenmolekülen, III. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.

Niklas, H., und C. Genninger, Oxydationslösungen von Humussäuren usw.

v. Nitzsch, W., Über den Bau der Hydrathülle der anorganischen Bodenkolloide.

Scheele, W., Zur Kenntnis der Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd.

Seck, W., und G. Rüdorff, Zur Kenntnis der Stärkegallerten.

Wadano, M., Zur Chemie der Zelluloidbildung, VI. Über die Wirkung des Plastifizierungsmittels auf die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids. Eine Betrachtung über die Konstitution des Zelluloids und das Verhalten des Molekülkomplexes im Gel.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Küntzel, A., u. Doehner, Über die Herstellung von Fasern aus Kasein.

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme II.

Samec, M., Neuere Ergebnisse d. Stärkeforschung IV.

Kruyt, H. R., und Vogel, Über das Goldsol. I. Instabilitätserscheinungen im Goldsol.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

92. Band September 1940 Heft 3

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bern, Schweiz.

Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle.

Von W. Feitknecht (Bern, Schweiz). (Eingegangen am 10. August 1940)

A. Allgemeiner Teil.

I. Einleitung

1. Durch Anwendung der Röntgenspektrographie ist es in letzter Zeit gelungen, neue, tiefere Einblicke in die Natur kolloiddisperser Stoffe zu gewinnen (1). Neben der Entscheidung der Frage, ob kristallin oder amorph, lassen sich auch Anhaltspunkte über Größe und Form wie auch über Besonderheiten des Aufbaus der kolloiden Teilchen gewinnen.

Eine Reihe wichtiger kolloidchemischer Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten sind seinerzeit an den Hydroxyden drei- und mehrwertiger Metalle gefunden worden. Diese haben deshalb von jeher in der Kolloidchemie eine große Rolle gespielt. Sie erweisen sich aber gerade in den kolloidchemisch interessanten Formen als amorph, und die Röntgenspektrographie vermag in diesem Falle keine weiteren Aufschlüsse zu geben.

Die Hydrolysenprodukte der Salze zweiwertiger Metalle sind dagegen bis dahin kolloidchemisch viel weniger untersucht, wohl deshalb, weil sie weniger häufig in Solform erhalten werden oder nur instabile Sole liefern. Sie bilden aber in ausgefällter Form sehr häufig ausgesprochene Gele. Da sie vorwiegend kristallin sind, ist es mit Hilfe röntgenographischer Methoden möglich, ihre Natur weitgehend aufzuklären, und damit eröffnen sich neue Möglichkeiten, die allgemeinen Vorstellungen über den Aufbau gelförmiger Substanzen zu erweitern.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß bei den zweiwertigen Metallen viel leichter als bei höherwertigen wohldefinierte basische Salze entstehen (2). Zwischen diesen und den Hydroxyden bestehen meistens sehr enge strukturelle Beziehungen, so daß es angemessen erscheint, beide Verbindungsklassen hier gemeinsam zu behandeln. Die Untersuchungen beschränken sich vorläufig auf Hydroxyde und deren Derivate, die normalerweise im C 6-Typ kristallisieren, also ein Schichtengitter besitzen. Bei solchen Stoffen treten sehr häufig laminar ausgebildete Teilchen auf.

2. Es ist verschiedentlich vor allem von V. Kohlschütter und Mitarbeitern hervorgehoben worden, daß bei festen dispersen Stoffen zwischen Bauelementen verschiedener Größe zu unterscheiden ist, es sind kleinste „Primärteilchen" zu größeren Komplexen, „Sekundärteilchen", zusammengelagert, die ihrerseits noch weiter Körner oder Flocken aufbauen können (3). Röntgenographisch werden nur die Primärteilchen erfaßt und die vorliegende Arbeit wird vorwiegend nur deren Struktur behandeln. Es sei aber betont, daß damit nur ein Teil der Strukturaufklärung dieser Gele gelöst ist, und daß daran anschließend noch der ganze Fragenkomplex der Aggregierung der Teilchen zu behandeln ist, worauf kürzlich vor allem auch H. W. Kohlschütter hingewiesen hat (4).

Die Röntgenspektrographie vermag neben der Aufklärung der Gitterstruktur auch Aufschluß über Größe und Form der Teilchen sowie Störungen des Gitters, z. B. Dehnungen und Aufrauhungen der Netzebenen, zu geben. Bei Stoffen mit Schichtenstruktur treten dazu noch Verschiebungen und Verdrehungen der Netzebenen auf. Diese Eigentümlichkeiten, die man als die „Sekundärstruktur der Primärteilchen" bezeichnen kann, sind in letzter Zeit bei einer Reihe von Stoffen näher untersucht worden (5).

Fußend auf den theoretischen Grundlagen von v. Laue (6) und Brill (7) sind diese Sekundärstrukturen von Primärteilchen von Fricke und Mitarbeitern (8) an verschiedenen Oxyden und auch an einigen Hydroxyden quantitativ verfolgt und in Zusammenhang mit den aktiven Zuständen bei diesen Stoffen gebracht worden. U. Hofmann und Mitarbeiter sind bei laminardispersen Systemen, so bei Graphit und seinen Abkömmlingen sowie bei Tonen, ebenfalls zu quantitativen Aussagen über die Sekundärstruktur gelangt (9).

Bei unsern Versuchen handelte es sich vorerst mehr darum, eine allgemeine Übersicht über die vorkommenden Strukturarten und ihren Zusammenhang mit dem chemischen Charakter des zugrunde liegenden Metalles zu gewinnen. Die Versuche wurden deshalb zunächst mehr in die Breite als in die Tiefe geführt, und wir haben uns vor allem, was die Sekundärstruktur der

Teilchen anbelangt, mit einer bloß qualitativen Auswertung der Röntgendiagramme begnügt. Immerhin gestattet auch eine solche, unter Berücksichtigung der Ergebnisse der oben erwähnten Forscher, z. T. schon recht weitgehende Aussagen.

3. V. Kohlschütter hat an einer großen Zahl von Beispielen gezeigt, daß die verschiedenen Formen, in denen ein- und derselbe feste Stoff auftreten kann, keine Zufallsbildungen, sondern Produkte des Zusammenwirkens innerer und äußerer Faktoren der Kristallisation sind, d. h. daß sie einerseits bedingt werden durch die chemische Natur, anderseits durch die bei der Bildung herrschenden physikalischen und chemischen Bedingungen (10). Dies gilt auch für die hier behandelten Verbindungen, und es wurde deshalb bei unseren Arbeiten der Frage der Abhängigkeit der Form vom Bildungsvorgang größte Aufmerksamkeit geschenkt. Da aber stets analoge Darstellungsverfahren gewählt wurden, äußert sich in den beobachteten Verschiedenheiten der Formen der verschiedene chemische Charakter der verschiedenen Metalle.

Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle werden häufig in kolloiddispersen Formen erhalten, sie können aber auch mikrokristallin auftreten und bilden dann häufig charakteristische Aggregationsformen oder Somatoide (11).

Der Hauptzweck der vorliegenden Mitteilung ist es, das bis dahin bekannt gewordene Tatsachenmaterial über die „Sekundärstruktur der Primärteilchen" der kolloiddispersen Formen der erwähnten Verbindungen zusammenzustellen, die Abhängigkeit von der Bildung, die Veränderungen beim Altern und die Beziehungen zum Ablauf chemischer Reaktionen bei diesen Verbindungen zu besprechen. Bevor aber darauf eingegangen werden kann, müssen in einem ersten allgemeinen Teil die Gleichgewichtsbedingungen in Lösung, die chemische Zusammensetzung, der Gitterbau, der Mechanismus der Bildung, der Einfluß von Fremdsubstanzen auf die Form sowie die möglichen Arten von Sekundärstrukturen behandelt werden.

II. Gleichgewichtsbedingungen für Hydroxyde und basische Salze.

Bei der Hydrolyse verdünnter Lösungen von Salzen der hier betrachteten zweiwertigen Metalle entstehen stets schwerlösliche Niederschläge von basischem Salz oder Hydroxyd. Die Bildung dieser Niederschläge kann vom Standpunkt der Lehre der heterogenen Gleichgewichte aus behandelt werden (12).

Diese ergibt, daß beim Versetzen einer Metallsalzlösung mit Hydroxylionen Hydroxyd ausfällt, wenn dessen Löslichkeitsprodukt, gegeben durch den Ausdruck $L = [Me^{\cdot\cdot}] \cdot [OH']^2$, überschritten wird. Für die uns interessierenden Hydroxyde sind die L von verschiedenen Seiten bestimmt worden. Aus gleich zu besprechenden Gründen sind diese Werte zum Teil fehlerhaft. Wir haben in einigen Fällen diese Werte neu bestimmt, und da das L eine für spätere Vergleiche wichtige chemische Eigenschaft ist, sind sie nachfolgend in einer Tabelle zusammengestellt. Von der Wiedergabe älterer, nach eigener Erfahrung unzutreffender Werte wird abgesehen (vgl. hierzu die Tabellen des Landolt-Börnstein).

Tabelle I. Löslichkeitsprodukt und Gitterdimensionen einiger Hydroxyde.

Verbindung	L	Literatur dazu	a	c	Literatur
$Mg(OH)_2$	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	13	3,142	$4{,}75_8$	18
$Zn(OH)_2$	$\begin{cases} 3{,}3 \cdot 10^{-17} \\ 2{,}5 \cdot 10^{-17} \end{cases}$	$\begin{cases} 14 \\ 12 \end{cases}$	(3,19	4,65)	19
$Cd(OH)_2$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	15	3,49	4,69	20
$Ni(OH)_2$	$1{,}1 \cdot 10^{-16}$	16	3,117	4,595	19
$Co(OH)_2$	$3{,}3 \cdot 10^{-15}$	17	3,173	4,640	19

Für die Ausfällung von basischem Salz kann eine ganz analoge Gleichgewichtsbedingung aufgestellt werden (12). Ist die Zusammensetzung des basischen Salzes $Me_x(OH)_yX_z$, so fällt dieses aus, wenn das Löslichkeitsprodukt

$$L = [Me^{\cdot\cdot}]^x \cdot [OH']^y \cdot [X']^z$$

überschritten wird. x, y und z können bei ein- und demselben Metall verschiedene Werte annehmen, d. h. ein und dasselbe Metall kann verschiedene basische Salze bilden, wobei das niedrigst basische bei kleinster Hydroxyl- und größter Metall-Ionenkonzentration, das höchstbasische bei größter Hydroxylionenkonzentration beständig ist.

Besteht das System nur aus Metalloxyd (bzw. Hydroxyd), Metallsalz und Wasser, so sind nach der Phasenregel bei gegebener Temperatur nur bei einer ganz bestimmten Konzentration

zwei feste Phasen, also Hydroxyd und basisches Salz, oder zwei verschiedene basische Salze nebeneinander beständig. Diese Konzentrationen sind ein Maß für die Beständigkeit eines basischen Salzes.

Wird die Metallsalzlösung durch eine Fremdbase hydrolysiert, wie dies bei den uns ganz besonders interessierenden Systemen fast stets der Fall ist, so wird durch die Anwesenheit eines Fremdsalzes mit gleichem Anion die Zahl der Freiheitsgrade um einen vermehrt. Die Gleichgewichtsbedingungen für die Koexistenz zweier Phasen lauten dann bei einwertigem Anion

$$\frac{[X']}{[OH']} = K_1 \text{ und } [Me^{\cdot\cdot}] \cdot [X']^2 = K_2$$

bzw. für zweiwertiges Anion

$$\frac{[X'']}{[OH']^2} = K_1 \text{ und } [Me^{\cdot\cdot}] \cdot [X''] = K_2.$$

Aus diesen Beziehungen lassen sich die Gleichgewichtskonzentrationen für reine Metallsalzlösungen berechnen, so daß auch ausgehend von solchen Systemen ein Maß für die Beständigkeit der basischen Salze gewonnen werden kann.

Für eine größere Zahl von basischen Salzen ist die Beständigkeit in dieser Weise ermittelt worden. Sie ist bei den verschiedenen Metallsalzen sehr verschieden; so ist z. B. basisches Magnesiumchlorid nur bis ungefähr 1,5-m (21), basisches Kobaltchlorid bis ungefähr 10^{-2}-m (22) und das höchstbasische Kadmiumchlorid bis ungefähr 10^{-5}-m (23) beständig. Bei ein und demselben Metall ist sie stark vom Anion abhängig und nimmt im allgemeinen in der Reihenfolge Sulfat, Chlorid, Bromid, Nitrat, Jodid ab.

Die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse hat nun weiter ergeben, daß die Einstellung der Gleichgewichte meistens sehr langsam erfolgt und daß sehr häufig instabile oder metastabile Zwischenstufen entstehen. In diesem Zusammenhang sind gerade diese instabilen Formen von Interesse, da sie die hier zur Behandlung stehenden Strukturbesonderheiten in ausgeprägter Weise zeigen, während die Gleichgewichtsverbindungen ihrer langsamen Bildung wegen meistens in vollkommen durchgebildeten Individuen auftreten, die dann u. U. die in der Einleitung erwähnten Aggregations- und Somatoidformen zeigen.

Beim Versetzen einer Metallsalzlösung mit Lauge bildet sich in den weitaus meisten Fällen nicht die nach dem Löslichkeitsprodukt stabilste Verbindung, sondern, in Übereinstimmung mit der Stufenregel, zunächst eine instabile. Abgesehen von Magnesiumsalzlösungen fallen auch dann, wenn die basischen Salze erst bei höheren Konzentrationen beständig sind, die Metallionen praktisch vollständig als basisches Salz aus, das sich dann mehr oder weniger rasch in das stabile Hydroxyd umwandelt. Die Umwandlung des ersten instabilsten Fällungsproduktes zu der Gleichgewichtsverbindung geht häufig über weitere instabile Zwischenstufen. Diese Umwandlungen können aber u. U. so stark gehemmt sein, daß sie bei metastabilen Stufen stehen bleiben, und diese unbegrenzt lange haltbar sind.

Daraus ergibt sich, daß häufig bestimmte Verbindungen oder Bildungsformen nur durch einen besonderen Bildungsvorgang erhalten werden können. Es sind deshalb z. T. umfangreiche Versuche über die verschiedenen Methoden der Hydrolyse von Metallsalzlösungen und die daraus resultierenden Verbindungen und Bildungsformen ausgeführt worden. Die hier näher zur Diskussion stehenden Formen wurden hauptsächlich durch Fällen von Salzlösungen mit Lauge und Alternlassen der Niederschläge gewonnen. Die ganze Frage der Bildung von schwerlöslichen Hydroxyden und basischen Salzen wird in einem besonderen Kapitel besprochen.

Wenn schon die Hydrolyse einfacher Salzlösungen zu einer großen Mannigfaltigkeit von Verbindungen und Formen führt, so wird diese noch wesentlich erhöht, wenn Lösungen zwei oder noch mehr fällbare Metallionen enthalten. Im Gegensatz zu der üblichen Annahme treten nämlich hierbei häufig nicht einfach physikalische Gemische der Hydroxyde auf, es kann vielmehr Verbindungsbildung stattfinden und basische Doppelsalze oder Doppelhydroxyde auftreten. Das Gebiet dieser Verbindungen ist noch fast gar nicht bearbeitet; die wenigen vorliegenden Untersuchungen haben aber zu interessanten, näher zu besprechenden Strukturen geführt (24 und 25).

III. Chemische Zusammensetzung der Hydroxyde und basischen Salze zweiwertiger Metalle.

Die chemische Zusammensetzung der Hydroxyde der hier behandelten Metalle ist $Me(OH)_2$. Höhere Hydrate sind nicht bekannt. Bei ihrer präparativen Herstellung ist es häufig schwierig, sie rein herzustellen. Sie sind vielmehr schwach salzhaltig, was auf eine rein mechanische Beimischung von basischem Salz zurückzuführen ist. Nur in vereinzelten Fällen rührt dieser Salzgehalt daher, daß ein kleiner Teil der Hydroxylionen im Hydroxyd isomorph durch andere Anionen ersetzt ist. Wie weiter unten noch näher besprochen wird, trifft dies zu beim α-Zinkhydr-

oxyd und bei aus Chloridlösung ausgefälltem Kadmiumhydroxyd.

Die Ansichten über die Zusammensetzung der basischen Salze gehen häufig sehr weit auseinander, weil aus verschiedenen Gründen die Darstellung reiner Präparate auf Schwierigkeiten stößt. Bei gut kristallisierten Produkten kann man heute durch röntgenographische Kontrolle die Einheitlichkeit feststellen, und so wurden in einer größern Zahl von Fällen unter Verwendung geeigneter Isoliermethoden einwandfreie Resultate über die chemische Zusammensetzung erhalten. Dabei handelt es sich vor allem um Gleichgewichtsverbindungen. Meistens zeigen sie eine einfache stöchiometrische Zusammensetzung, das Verhältnis Salz zu Hydroxyd kann aber auch ein komplizierteres sein.

In einigen Fällen schwankt aber die Zusammensetzung in gesetzmäßiger Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung, die Hydroxylionen sind in bestimmten Grenzen durch andere Anionen isomorph vertretbar.

Bei den hochdispersen, unter Umständen unvollkommen kristallisierten Verbindungen ist eine unveränderte Isolierung des Bodenkörpers wesentlich schwieriger, und die röntgenographische Prüfung auf Einheitlichkeit nur ungenau. In den Fällen, wo das Isolieren der Bodenkörper Schwierigkeiten bereitet, sind wir neuerdings dazu übergegangen, die Zusammensetzung in der Weise zu ermitteln, daß wir sie aus dem Mischungsverhältnis der Lösungen und ihrer Zusammensetzung vor und nach dem Fällen berechneten.

Diese instabilen basischen Salze zeigen häufig, auch wenn sie röntgenographisch einheitlich erscheinen, eine schwankende chemische Zusammensetzung. Dies kann, wie bei den früher erwähnten Verbindungen, darauf zurückzuführen sein, daß das betreffende Salz wegen der isomorphen Vertretbarkeit der Hydroxylionen eine wechselnde Zusammensetzung besitzt.

Es ist aber auch möglich, daß ein etwas zu großer Salzgehalt auf Adsorption von normalem Salz an der innern und äußern Oberfläche des basischen Salzes, also auf die auch bei analytischen Niederschlägen so wichtige „Mitfällung" zurückzuführen ist (25a). Tatsächlich peptisieren eine Reihe solcher Niederschläge beim Auswaschen sehr leicht, da offenbar eine Dissoziation des adsorbierten Salzes eintritt.

Ferner können die Niederschläge noch amorphe oder nur unvollkommen geordnete Beimengungen enthalten, die röntgenographisch nicht nachgewiesen werden können. Bei der noch ausführlicher zu besprechenden strukturellen Ähnlichkeit der basischen Salze unter sich und mit Hydroxyd sind innige Verwachsungen kleiner Gitterbezirke chemisch verschiedener Individuen zu einheitlich erscheinenden „Mischkörpern" möglich. Bei den hochdispersen Niederschlägen sind diese allerdings sehr schwer einwandfrei nachzuweisen, in vereinzelten Fällen können sie aber beim Altern in mikroskopisch sichtbaren Individuen auftreten, und zwar in Form von Somatoiden wie beim basischen Kadmiumchlorid IIa, das auch röntgenographisch als ein Mischkörper von basischem Kadmiumchlorid II und III erwiesen werden konnte (23).

Ähnliche Bildungen haben schon früher V. Kohlschütter und W. Beutler bei Somatoiden von γ-Aluminiumhydroxyd beobachtet und auf die Bedeutung der Erscheinung aufmerksam gemacht (26). Wahrscheinlich bestehen die ganz frischen Niederschläge häufig aus derartigen Mischkörpern, da als Folge der lokalen Konzentrationsunterschiede der Hydroxylionen an den Eintropfstellen die Bedingungen für ihre Entstehung sehr günstig sind. Die wechselnde Zusammensetzung der ersten Fällungsprodukte aus $NiCl_2$-Lösung sowie der zu hohe Hydroxydgehalt der aus sehr kobaltarmer Lösung ausfallenden basischen Kobaltsalze (vgl. Tabelle VIII) dürfte darauf zurückzuführen sein, daß hier Mischkörper von Hydroxyd und basischem Salz entstehen. Bei den aus Zinksalz ausfallenden Niederschlägen ist die Anwesenheit von amorphem Zinkhydroxyd neben α-Hydroxyd und basischem Salz röntgenographisch ziemlich sicher nachweisbar (27).

Die Gründe der verschiedenen Zusammensetzung lassen sich im Einzelfall meistens nicht einwandfrei nachweisen. Häufig können Anhaltspunkte aus dem Bildungsvorgang gewonnen werden, wie dies bei den oben erwähnten Beispielen der Fall war. Zudem können auch mehrere der erwähnten Ursachen zugleich eine inkonstante Zusammensetzung bedingen.

Auch bei schwankender Zusammensetzung läßt sich häufig eine „Idealformel" angeben. Die bis dahin näher untersuchten Verbindungen sind in den Tabellen III—IX zusammengestellt.

IV. Konstitution der Hydroxyde und basischen Salze zweiwertiger Metalle.

1. Hydroxyde.

Die hier behandelten Hydroxyde kommen zum Teil in zwei oder mehreren Modifikationen vor. Bei allen, mit Ausnahme beim Zink, kristallisieren die stabilen Formen im C 6-Typ, d. h. sie besitzen ein Schichtengitter, bei dem Gitterebenen mit hexagonaler Anordnung der Metallionen zu

beiden Seiten von gleich gebauten Lagen von Hydroxylionen bedeckt sind. Diese Schichten sind so übereinander geordnet, daß sich die Metallionen der nächsten senkrecht über derjenigen der darunter liegenden Schicht befinden. Strukturen dieser Art sind kürzlich als Einfachschichtengitter (28) bezeichnet worden. In der Tabelle I sind die Gitterdimensionen der hier behandelten Hydroxyde mit aufgenommen.

Keine der verschiedenen kristallisierten Modifikationen des Zinkhydroxyds besitzt den C 6-Typ. Es ist dies wohl auf die stärker polarisierende Wirkung des Zinkions zurückzuführen (19). Die stabile ε-Modifikation kristallisiert rhombisch, jedes Zinkatom ist von 4 OH-Ionen umgeben, nicht von 6 wie beim C 6-Typ, und die Bindung hat vorwiegend homöopolaren Charakter (29, 30). Vom β-, γ- und ϑ-Zinkhydroxyd ist die Struktur noch nicht bekannt. Diese vier Modifikationen treten fast ausschließlich in größeren Individuen auf, Einzelkristallen, Kristallaggregaten oder häufig auch in Form von Somatoiden (31, 32), sie werden uns im folgenden nicht weiter beschäftigen.

α-Zinkhydroxyd wurde früher als die mit den Hydroxyden mit C 6-Typ isomorphe Form angesehen (33). Später wurde gefunden, daß das hypothetische Zinkhydroxyd vom C 6-Typ andere Gitterdimensionen besitzen müßte, als sie für α-Zinkhydroyxd erhalten wurden. In Nickel- und Kobalthydroxyd löst sich Zinkhydroxyd bis zu etwa 20 Proz. zu homogenen Mischkristallen auf und aus den Dimensionen dieser ergeben sich für a und c des hypothetischen C 6-Zinkhydroxyds die in Tabelle I angeführten Werte (19).

α-Zinkhydroxyd entspricht, wie kürzlich ausführlicher gezeigt wurde, einem besonderen Strukturtyp (27). Dieser ist dadurch charakterisiert, daß zwischen die Schichten vom Bau wie beim C 6-Typ molekulare Schichten von ungeordnetem Hydroxyd eingelagert sind und so ein „Doppelschichtengitter" entsteht. Der Abstand der Schichten ist nicht mehr vollständig konstant, sondern schwankt um einen Mittelwert von 8 Å. Wie schon erwähnt, muß beim Zinkhydroxyd ein Teil der Hydroxylionen der Zwischenschicht durch andere Anionen ersetzt sein, damit diese Form existieren kann.

Dieser Strukturtyp, er wurde als α-Form bezeichnet, tritt noch bei weiteren Hydroxyden zweiwertiger Metalle auf, so vor allem beim blauen Kobalthydroxyd, das als eine besondere Modifikation anzusprechen ist. Ferner kann Kadmiumhydroxyd in dieser Form erhalten werden und schließlich auch Doppelhydroxyde, von denen bis jetzt diejenigen von Kobalt—Zink und Nickel—Zink näher untersucht worden sind (24). Der Abstand a der Metallionen in den geordneten Schichten ist stets etwas kleiner als beim entsprechenden Hydroxyd vom C 6-Typ, was nach Lotmar und Feitknecht (19) darauf zurückzuführen ist, daß bei Einlagerung einer Zwischenschicht die Hydroxylionen der geordneten Schicht stärker polarisiert werden, näher an das Metallion rücken und dadurch eine Kontraktion dieser Schicht bedingt wird. Die Gitterdimensionen sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Diese α-Formen sind also nicht mehr vollkommen kristallisiert, sie stellen vielmehr eine Zwischenstufe zwischen dem kristallisierten und amorphen Zustand dar. Aus der oben angegebenen Charakterisierung folgt, daß wir es mit einer molekular, also extrem laminardispersen Struktur zu tun haben, wir werden weiter unten nochmals darauf zu sprechen kommen.

Um die Konstitution dieser Verbindungen kurz wiederzugeben, sind kürzlich besondere Symbole eingeführt worden (27). Die in den Hauptschichten angeordneten Atome werden mit einem ausgezogenen, die in den Zwischenschichten eingelagerten mit punktierten Linien verbunden, und die Formel zum Zeichen, daß es sich um Festkörperverbindungen handelt, in eckige Klammern gesetzt. Die Konstitutionsformel für das blaue Kobalthydroxyd lautet dann:

$$[4\,Co(OH)_2 < \equiv\equiv > Co(OH)_2].$$

Für die übrigen näher untersuchten α-Formen sind die Konstitutionsformeln in der Tabelle II angegeben.

Tabelle II. Gitterdimensionen einiger α-Hydroxyde.

Verbindung	Konstitutionsformel	Gitterdimensionen a	Gitterdimensionen c	Literatur
$Co(OH)_2$	$[4\,Co(OH)_2 \langle \equiv\equiv \rangle Co(OH)_2]$	3,09	~8	27
$Zn(OH)_2$	$[4\,Zn(OH)_2 \langle \equiv\equiv \rangle Zn(OH, X)_2]$	3,11	7,8	27
$Cd(OH)_2$	—	3,36	—	27
Co—Zn-Doppelhydroxyd	$[4\,(Co, Zn)\,(OH_2 \langle \equiv\equiv \rangle Zn(OH)_2]$	3,08	~8	24
Ni—Zn-Doppelhydroxyd	$[4\,(Ni, Zn)\,(OH)_2 \langle \equiv\equiv \rangle Zn(OH)_2]$	3,07	8,2	24
Mg—Zn-Doppelhydroxyd	$[4\,Mg(OH)_2 \langle \equiv\equiv \rangle Zn(OH)_2]$	3,09	~8	—

Bei Doppelhydroxyden von 2—3-wertigen Metallen tritt häufig eine Struktur auf, die der α-Struktur nahe verwandt ist. Sie kann in der folgenden Weise charakterisiert werden: Geordnete Schichten von Hydroxyd eines zweiwertigen Metalls vom gleichen Bau wie beim C 6-Typ sind parallel angeordnet, aber gegeneinander verschoben wie beim C 19-Typ, so daß erst bei jeder 4. Schicht die Atome senkrecht übereinander liegen. Der Abstand der Schichten beträgt ungefähr 8 Å und in der Zwischenschicht ist ungeordnetes Hydroxyd eines dreiwertigen Metalles eingelagert. Diesen Verbindungen kommt die allgemeine Formel $4\,Me(OH)_2$, $1\,MeO\,OH$ oder $4\,Me(OH)_2$, $1\,Me(OH)_3$ zu.

Die bis dahin beobachteten Vertreter dieser Klasse sind in der Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Verbindung	Zusammensetzung	Gitterdimensionen a	Gitterdimensionen c/3	Literatur
grünes Co-Hydroxyd	$4\,Co(OH)_2$, $1\,CoOOH$	3,06	7,8	34
Mg—Al-Doppelhydroxyd	$4\,Mg(OH)_2$, $1\,AlOOH$	3,09	7,9	25
Ni—Al-Doppelhydroxyd	$4\,Ni(OH)_2$, $1\,AlOOH$	3,03	7,8	25
Co—Al-Doppelhydroxyd	$4\,Co(OH)_2$, $1\,AlOOH$	3,12	7,9	25
Pyroaurit	$3\,Mg(OH)_2$, $1\,Fe(OH)_3$, $3\,H_2O$	3,09	7,74	36

Es gehört dazu das „grüne Kobalthydroxyd" (34) das bei geeigneter Lenkung der Oxydation aus dem blauen entsteht und weiter unten noch ausführlicher behandelt werden soll. Ferner treten diese Doppelhydroxyde stets auf beim Fällen von Lösungen, die das Salz eines zweiwertigen Metalles und Aluminiumsalz enthalten (25). Ihre Zusammensetzung ist in den meisten Fällen noch nicht genau bekannt, schwankt aber wahrscheinlich innerhalb bestimmter Grenzen. Es ist anzunehmen, daß sie sich auch bei Mischlösungen mit andern zwei- und dreiwertigen Metallen bilden können.

Diese Doppelhydroxyde zeigen große strukturelle Ähnlichkeit mit den für die Zementchemie wichtigen hydratisierten Kalziumaluminaten (35). Ferner tritt in der Natur ein Magnesiumferrit Pyroaurit auf, der ebenfalls eine sehr ähnliche Struktur zu haben scheint (36).

Beim Altern der Kobaltzink- und unter gewissen Bedingungen auch beim Nickelzink-Doppelhydroxyd entstehen komplizierte Strukturen, die sich vorläufig noch nicht deuten lassen.

2. Prinzip der Konstitution der festen basischen Salze.

Die Konstitution der basischen Salze ist bis dahin fast ausschließlich im Rahmen der Komplexchemie zu deuten versucht worden. Werner (37) faßte die Verbindungen, bei denen 3 Moleküle Hydroxyd auf ein Molekül Salz kommen als „Hexolsalze" auf, bei denen ein zentrales Metallion von den 6 Hydroxylgruppen der Hydroxydmoleküle umgeben ist und schlug die folgende Konstitutionsformel vor:

$$[Me(Me(OH)_2)_3]X_2.$$

Meerwein (38) führte die Tatsache, daß gewisse Salze, wie z. B. die Zinkhalogenide, in konzentrierter Lösung stark saure Reaktion zeigen, auf die Bildung von Ionen von Aquosäuren der Formel $[MeX_2(OH)_2]^{--}$ zurück. "Es liegt nahe, wie dies von Hayek (39) vorgeschlagen wurde, die basischen Salze als Salze solcher Aquosäuren aufzufassen, doch hält Hayek selbst diese Auffassung auf Grund der beobachteten Löslichkeiten der Metalloxyde in den Lösungen ihrer Salze für unwahrscheinlich und schlägt eine Konstitution ähnlich der Werner'schen vor, nämlich $[Me(Me(OH)_2)_x]^{--}$, wobei das Hydroxyd auf Grund seines Dipolcharakters an das Metallion angelagert sein soll. Reiff und Müller (40) haben für das gelöste basische Bleiperchlorat eine derartige Konstitution als sehr wahrscheinlich nachgewiesen.

Bei den Lösungen, auf die sich die Überlegungen Hayek's beziehen, handelt es sich um Gleichgewichtssysteme und die aufgenommene Hydroxydmenge ist nur gering. Konzentrierte Lösungen einer Reihe von Metallsalzen, so vor allem von Halogeniden des Magnesiums (21), Zinks (2) und Nickels (16, 41, 42) vermögen sehr beträchtliche Mengen von Oxyd oder Hydroxyd aufzunehmen unter Bildung instabiler Lösungen, aus denen sich langsam feste basische Salze ausscheiden. Es erscheint sehr wahrscheinlich, daß hierbei tatsächlich Lösungen der Salze solcher Aquosäuren entstehen, aus denen sich dann langsam die stabilen festen Verbindungen ausscheiden, die, wie unten gezeigt werden soll, fast stets eine ganz andere Konstitution haben, nur ausnahmsweise bilden sich vielleicht auch Salze mit Komplexionengitter (42).

Schließlich sei noch erwähnt, daß bekanntlich Wo. Pauli seit längerer Zeit zur Deutung der Eigenschaften der Sole der Hydroxyde 3- und 4-wertiger Metalle die Komplextheorie herangezogen hat und daß kürzlich Lottermoser und Schmied (43) die Hydrolyse der Lösungen der Salze dreiwertiger Metalle und die dabei auftretenden löslichen basischen Salze unter komplexchemischen Gesichtspunkten zu deuten versucht haben.

In einer Reihe von Arbeiten ist nun gezeigt worden, daß den festen basischen Salzen zweiwertiger Metalle eine ganz andere Konstitution zukommt (44). Sie gehören zu den „Festkörper-" bzw. „Kristallverbindungen", die als solche nur im festen Zustand existieren und nur unter tiefgreifenden chemischen Veränderungen in einen andern Aggregatzustand, z. B. in Lösung, übergeführt werden können. Es lassen sich keine abgeschlossene Atomgruppierungen, komplexe Ionen, wie sie die Wernersche Komplextheorie annimmt, abgrenzen. Ihre Konstitution steht vielmehr in sehr vielen Fällen in enger Beziehung zur Struktur der Hydroxyde, also zum C 6-Typ. Ähnlich wie diese besitzen sie ein Schichtengitter. Dabei treten auch bei den basischen Salzen die beiden Gruppen von Strukturen auf, die Einfachschichtengitter und die Doppelschichtengitter, weiter aber auch Strukturen, die bis dahin noch nicht gedeutet werden konnten.

3. Basische Salze mit Einfachschichtengitter.

Bei den basischen Salzen mit Einfachschichtengitter sind ähnlich wie bei den reinen Hydroxyden gleichartige Schichten parallel übereinander gelagert, ein Teil der Hydroxylionen dieser Schichten ist aber durch andere Anionen ersetzt (28).

Nach kristallchemischen Grundsätzen ist ein solcher Ersatz dann leicht möglich, wenn das fremde Anion ungefähr gleiche Größe und Form wie das Hydroxylion hat, also z. B. eines der leichten Halogenionen ist. Einfachschichtengitter werden aber auch bei basischen Nitraten angetroffen (42, 45).

Dabei bleibt die Symmetrie der Anordnung der Metallionen sehr häufig unverändert; da aber die eingebauten Anionen meistens größer sind, findet eine Vergrößerung des Abstandes der Metallionen und des Schichtenabstandes statt. Die Art der Verteilung der Anionen, ferner die Art der Übereinanderlagerung der Schichten kann eine sehr verschiedene sein.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn die Hydroxylionen statistisch durch andere Ionen ersetzt werden und die Schichten gleich angeordnet sind wie beim Hydroxyd, sie ergeben ein Röntgendiagramm, das demjenigen des Hydroxyds sehr ähnlich ist, nur sind die Reflexe näher zusammengerückt.

Tabelle IV. Basische Salze mit C 6-Struktur.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Idealformel	Gitterdimensionen a	Gitterdimensionen c	Literatur
Bas. Mg-Chlorid VI	$MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$	$[MgCl_{0,5}(OH)_{1,5}]$	3,18	5,7	46
Bas. Cd-Chlorid III	1 $CdCl_2$, 1,95 $Cd(OH)_2$— 1 $CdCl_2$, 2,57 $Cd(OH)_2$	$[CdCl_{0,67}(OH)_{1,33}]$	3,58	5,54	20
Bas. Cd-Chlorid V bis Cd-Hydroxyd	1 $CdCl_2$, 6,6 $Cd(OH)_2$— $Cd(OH)_2$	$CdCl_{0,26}(OH)_{1,74}$ $Cd(OH)_2$	3,53 3,49	5,03 4,69	20
Bas. Cd-Bromid VII	—	$[CdBr_{0,67}(OH)_{1,33}$	3,61	6,01	47
Bas. Ni-Chlorid II	1 $NiCl_2$, 1,93 $Ni(OH)_2$— 1 $NiCl_2$, 4,27 $Ni(OH)_2$	$[NiCl_{0,5}(OH)_{1,5}]$	3,16 3,195	5,44 5,55	48
Bas. Ni-Bromid I	1 $NiBr_2$, 2,85 $Ni(OH)_2$— 1 $NiBr_2$, 3,28 $Ni(OH)_2$	$[NiBr_{0,5}(OH)_{1,5}]$	3,17 3,19	5,79 5,82	48
Bas. Ni-Nitrat III	1 $Ni(NO_3)_2$, 3,8 $Ni(OH)_2$— 1 $Ni(NO_3)_2$, 7,5 $Ni(OH)_2$	$[Ni(NO_3)_{0,5}(OH)_{1,5}]$	3,12 3,08	7,0 7,25	42
Rosafarb. bas. Co-Nitrat (I)	1 $Co(NO_3)_2$, 3 $Co(OH)_2$	$[Co(NO_3)_{0,5}(OH)_{1,5}]$	3,17	6,96	45

In der Tabelle IV sind die bis dahin beobachteten so gebauten basischen Salze zusammengestellt. Sie besitzen zum Teil keine konstante Zusammensetzung, weil die Menge der durch andere Ionen ersetzbaren Hydroxylionen von den Bildungsbedingungen, vor allem der Konzentration der Lösung abhängt.

Nur beim basischen Kadmiumchlorid V können die Chlorionen fortlaufend durch Hydroxylionen ersetzt werden, so daß das basische Salz

schließlich in Hydroxyd übergeht. In allen andern Fällen handelt es sich trotz Gleichheit des Gittertyps um von Hydroxyd verschiedene Kristallarten, denn zwischen basischem Salz und Hydroxyd bestehen große Mischungslücken. Ähnlich wie bei den intermetallischen Phasen entsteht die Frage, ob man diese Kristallarten wechselnder Zusammensetzung als Verbindungen bezeichnen soll. Wegen der vielfachen Analogie solcher Kristallarten wechselnder Zusammensetzung mit solchen konstanter wollen wir auch diese als Verbindungen bezeichnen.

Wie schon erwähnt, lassen sich aus Analogien oder aus dem mittleren Wert der möglichen Zusammensetzung „Idealformeln" aufstellen, die man als Mittelwert in der Weise charakterisieren kann, daß man einen (vgl. Tabelle III) Strich darüber setzt. Um anzudeuten, daß diese basischen Salze Festkörperverbindungen sind, setzen wir die Formeln ferner in eckige Klammern. Da sich im Kristall keine Bezirke entsprechend Molekülen abgrenzen lassen, setzen wir in den Formeln dieser Verbindungen mit Einfachschichtengitter die Zahl der Metallatome 1, für die Anionen ergeben sich dann meistens gebrochene Zahlen. Bei diesen Verbindungen vom C 6-Typ gibt die Formel die Anzahl der Atome in der Elementarzelle, bei den komplizierter gebauten einen ganzzahligen Bruchteil davon; dieser Gitterbezirk wurde seiner Zeit als Zellteilstück bezeichnet (28).

In der Tabelle IV sind in der zweiten Kolonne die Formeln der Verbindungen in der früher üblichen Form geschrieben. Bei Verbindungen mit wechselnder Zusammensetzung sind die bis dahin beobachteten äußern Grenzen ausgedrückt in Molekülen Hydroxyd auf 1 Molekül Salz angegeben. In der dritten Kolonne sind die nach der oben angegebenen Prinzipien aufgestellten Konstitutionsformeln angegeben. In diese und die folgenden Tabellen sind zum Teil auch Verbindungen aufgenommen, die früher beschrieben, deren Röntgendiagramm auch mitgeteilt wurde, und bei denen die Deutung der Konstitution erst kürzlich gelungen ist, ferner auch Verbindungen, über die eine ausführliche Mitteilung erst später erfolgen kann.

Weitere Einzelheiten über diese basischen Salze vom C 6-Typ ergeben sich aus Tabelle IV, die Vergrößerung der Gitterdimensionen gegenüber Hydroxyd aus dem Vergleich mit Tabelle I. Bemerkenswert ist, daß auch zwei basische Nitrate zu diesen Verbindungen gehören, daß also Hydroxylionen auch durch Nitrationen ersetzt sein können, obschon die beiden ganz andere Dimensionen und eine ganz andere Form haben. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist der Abstand der Metallatome in den Schichten fast gleich wie beim Hydroxyd, c, der Abstand der Schichten aber beträchlich größer. Es ist dies so zu deuten, daß ein Sauerstoffatom des Nitratdreiecks an Stelle eines Hydroxylions sitzt, die beiden andern aber in dem durch Vermehrung des Schichtenabstandes entstehenden Zwischenraum liegen. Während das basische Kobaltnitrat eine praktisch konstante Zusammensetzung hat, variiert der Nitratgehalt beim entsprechenden Nickelsalz in beträchtlichen Grenzen, und zwar ist er stets kleiner als bei der Kobaltverbindung. Trotzdem möchten wir aus Analogiegründen die Idealformel für dieses basische Nickelnitrat

$$[Ni(NO_3)_{0,5}(OH)_{1,5}]$$

schreiben.

Trotz starker Variation des Nitratgehaltes ändern sich bei diesem basischen Nickelnitrat die Gitterdimensionen nicht wesentlich und in einer der Erwartung entgegengesetzten Richtung, d. h. der Schichtenabstand nimmt mit abnehmendem Nitratgehalt zu. Es ist dies so zu deuten, daß die beim Ersatz von Nitrat durch Hydroxylionen in der Zwischenschicht entstehenden Hohlräume durch Wassermoleküle ersetzt werden, was experimentell durch Bestimmung des Wassergehaltes nachgewiesen werden konnte, doch ist der Wassergehalt, da er sich nicht genau ermitteln läßt, in der Tabelle IV nicht angegeben. Bei intensiver Trocknung wird ein Teil dieses Wassers abgegeben und der Schichtenabstand nähert sich demjenigen der nitratreichen Präparate.

Von den in Tabelle IV angeführten Verbindungen wurde einzig das basische Magnesiumchlorid nicht aus wässeriger Lösung, sondern durch Entwässern eines komplizierter gebauten wasserhaltigen Chlorids erhalten; ob auch bei diesem die Zusammensetzung schwanken kann, muß eine eingehendere Untersuchung zeigen.

Bei einer Reihe weiterer basischer Salze sind zwar die Hydroxylionen auch statistisch verteilt durch andere Anionen ersetzt, die Schichten sind aber nicht so angeordnet, daß die Metallatome der verschiedenen Schichten senkrecht übereinanderliegen, sie sind vielmehr gegeneinander so verschoben, daß dies nur für jede vierte Schicht gilt. Die Elementarzelle erstreckt sich so über drei Schichten, enthält also 3 Metallatome. Die Struktur kann auch durch eine dreimal kleinere rhomboedrische Zelle dargestellt werden. Es ist der gleiche Typ (C 19),

in dem die meisten wasserfreien Halogenide dieser Metalle kristallisieren und diese basischen Salze können also auch als Halogenide aufgefaßt werden, bei denen ein Teil der Halogenionen durch Hydroxylionen ersetzt ist. Allerdings ist auch hier der Ersatz nur in einem ganz bestimmten, eventuell etwas schwankenden Verhältnis möglich. Die bis jetzt beobachteten Vertreter dieser Klasse sind in der Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V. Basische Salze mit C 19-Struktur.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Konstitutionsformel	a	$c' = c/3$	Literatur
Bas. Cd-Chlorid II	$3\,CdCl_2$, $5\,Cd(OH)_2$	$[CdCl_{0,75}(OH)_{1,25}]$	3,58	5,47	20
Bas. Cd-Bromid VI	$CdBr_2$, $1{,}8\,Cd(OH)_2$— $1\,CdBr_2$, $3\,Cd(OH)_2$	$[CdBr_{0,67}(OH)_{1,33}]$	3,56	5,85	47
Bas. Ni-Chlorid I	$1\,NiCl_2$, $1\,Ni(OH)_2$	[NiCl(OH)]	3,26	5,67	48

Bei einer Reihe weiterer basischer Salze ist die Anordnung der Fremdanionen eine regelmäßige. Dies hat zur Folge, daß die Elementarzelle größer wird, u. U. wird auch die Symmetrie der Schichten verringert. Ferner kann auch die Anordnung der Schichten übereinander anders als bei den oben besprochenen Typen sein, so daß Kristalle niedrigerer Symmetrie entstehen. Röntgenographisch äußert sich dies darin, daß die Diagramme linienreich u. U. nicht mehr vollständig indizierbar werden. In einigen Fällen, so z. B. bei bas. Kadmiumchlorid IIIc und basischem Nickelnitrat II ergeben sich enge Beziehungen zu Strukturen vom C 6-Typ in der Weise, daß auf den Röntgendiagrammen neben den Linien der letztern einige weitere als „Überstrukturlinien" zu wertende, auftreten. Es läßt sich nach einer hier nicht näher zu besprechenden Methode, auch bei unbekannter Symmetrie, das Vorliegen eines Einfachschichtengitters meistens in einfacher Weise mit großer Sicherheit nachweisen und die Abstände der Metallatome in den Schichten und der Schichtenabstand bestimmen. Da aber eine große Zahl verschiedener Typen existiert und diese Verbindungen meistens nur in unvollkommen ausgebildeten Kristallen erhalten werden, ist bis jetzt nur beim basischen Kadmiumchlorid I die Struktur vollkommen aufgeklärt (49, 20). Bei diesem sind Schichten von Kadmiumionen auf der einen Seite von Chlor-, auf der andern von Hydroxylionen bedeckt.

Diese Verbindungen mit regelmäßiger Anordnung der Fremdanionen bilden sich stets nur langsam und deshalb in verhältnismäßig vollkommen ausgebildeten größeren Individuen. Die bis dahin näher untersuchten Verbindungen sind in der Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI. Basische Salze mit Einfachschichtengitter und regelmäßiger Anordnung der Anionen.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Konstitutionsformel	a′	c′	Literatur
Bas. Zn-Chlorid I	$1\,ZnCl_2$, $1\,Zn(OH)_2$	ZnCl(OH)	3,27	5,50	2
Bas. Cd-Chlorid I	$1\,CdCl_2$, $1\,Cd(OH)_2$	CdCl(OH)	3,66	5,13	49,20
Bas. Cd-Chlorid IV	$1\,CdCl_2$, $4\,Cd(OH)_2$	$CdCl_{0,4}(OH)_{1,6}$	3,58	5,00	20
Bas. Cd-Bromid I	$1\,CdBr_2$, $1\,Cd(OH)_2$	CdBr(OH)	3,65	5,91	47
Bas. Cd-Bromid V	$1\,CdBr_2$, $2\,Cd(OH)_2$	$CdBr_{0,7}(OH)_{1,33}$	3,53	5,90	47
Bas. Ni-Nitrat II	$1\,Ni(NO_3)_2$, $2{,}77\,Ni(OH)_2$	$Ni(NO_3)_{0,5}OH_{1,5}$	3,10	6,91	42
Rot. bas. Co-Chlor. (I)	$1\,CoCl_2$, $3\,Co(OH)_2$	$CoCl_{0,5}(OH)_{1,5}$	3,22	5,50	28
Bas. Co-Bromid II	$1\,CoBr_2$, $3\,Co(OH)_2$	$CoBr_{0,5}(OH)_{1,5}$	3,23	5,91	28
Bas. Fe-Chlorid I	$1\,FeCl_2$, $1\,Fe(OH)_2$	FeClOH	3,31	5,55	50

4. Basische Salze mit Doppelschichtengitter.

Wie schon erwähnt, besteht das Wesen der Doppelschichtengitter darin, daß die Kristalle dieser Verbindungen aus Hauptschichten von Hydroxyd aufgebaut sind, die unterteilt sind von Zwischenschichten von Salz, basischem Salz — oder auch Hydroxyd —, neben Wasser.

Dieses Bauprinzip ist auf Grund des chemischen Verhaltens und auf Grund der Röntgendiagramme zuerst bei den basischen Zn-Salzen aufgefunden worden (44). Die in der ersten Abhandlung gemachten Aussagen sind zwar in Einzelheiten zum Teil zu modifizieren, im Prinzip ist aber das dort aufgestellte Strukturschema auf eine große Zahl basischer Salze, basischer Doppelsalze und Doppelhydroxyde anwendbar.

Da die Anordnung der Atome in den Zwischenschichten je nach der Zusammensetzung sehr verschieden sein kann, da es ferner für die An-

ordnung der Hauptschichten übereinander verschiedene Möglichkeiten gibt, ist auch bei diesem Bauprinzip eine große Mannigfaltigkeit verschiedener Strukturtypen zu erwarten. Die einfachsten Strukturen entstehen dann, wenn wie bei den α-Formen der Hydroxyde die Atome der Zwischenschicht keine festen Gitterplätze einnehmen, diese also amorph ist. Die Anordnung der Hauptschichten kann dann so sein, wie beim C 6 oder C 19-Typ.

Tatsächlich werden einige basische Salze mit Doppelschichtengitter beobachtet, die auf den C 6-Typ zurückgeführt werden können. Allerdings weisen diese neben der Unordnung in den Hauptschichten eine weitere Gitterunvollkommenheit auf, auf die weiter unten nochmals eingegangen wird, eine ganz einwandfreie Zuordnung zum C 6-Typ ist aus diesem Grunde nicht möglich. Immerhin gelingt es u. U., den Abstand der Metallatome in den Hauptschichten und den Abstand der Hauptschichten zu bestimmen, sowie die Verteilung der Atome auf Haupt- und Zwischenschichten zu ermitteln und ähnlich wie bei den α-Formen der Hydroxyde, Konstitutionsformeln anzugeben. Die bis jetzt näher untersuchten Vertreter dieser Klasse sind in der Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII. Basische Salze mit Doppelschichtengitter, die sich vom C 6-Typ ableiten.

Bezeichnung	Zusammensetzung		C′	Literatur
Hochbas. Zn-Nitrat	1 $Zn(NO_3)_2$∼, 9 $Zn(OH)_2$	3,11	9,5	27
Grünes bas. Co-Nitrat a	1 $Co(NO_3)_2$, 5,9—8,8 $Co(OH)_2$	3,13	9,15	45
Blaues bas. Co-Sulfat a	1 $CoSO_4$, 3 $Co(OH)_2$	3,13	9,6	51
Rosafarb. bas. Co-Sulfat entwässert und wiedergewässert	2 $CoSO_4$, 3 $Co(OH)_2$, 5 H_2O	3,15	10,7	51

Bei einer weitern Reihe von basischen Salzen sind die Hauptschichten rhomboedrisch wie beim C 19-Typ übereinander angeordnet (52), während die Zwischenschichten amorph sind. Da einige dieser Verbindungen mit verhältnismäßig vollkommen ausgebildetem Gitter, ja sogar in mikroskopisch sichtbaren Kriställchen erhalten werden können, konnte hier eine weitgehende Strukturaufklärung durchgeführt werden. Bei Benützung der bei den α-Hydroxyden eingeführten Symbole ergibt sich für diese die Formel [4 $Me(OH)_2$<≡≡> MeOHCl].

Die Verbindungen mit diesem Gittertyp treten häufig in Formen mit unvollkommen ausgebildetem Gitter auf, und die zum Teil beobachteten Abweichungen der Zusammensetzung von der Idealformel (vgl. Tabelle) stehen wahrscheinlich damit im Zusammenhang.

Wie aus der Tabelle VIII ersichtlich ist, sind die bis dahin beobachteten Vertreter dieses Strukturtypus recht zahlreich, und es finden sich darunter neben Halogeniden auch Nitrate. Diese Isomorphie zwischen basischen Halogeniden und Nitraten wird dadurch möglich, daß sich die Salzionen in der ungeordneten Zwischenschicht vorfinden und die Dicke der scheibenförmigen Nitrationen ungefähr gleich ist, wie der Durchmesser der Halogenionen. Berücksichtigt man noch die gleich kristallisierenden Doppelhydroxyde (vgl. Tabelle III), so ergibt sich, daß hier ein Strukturtyp von allgemeiner Bedeutung vorliegt.

Tabelle VIII. Basische Salze mit Doppelschichtengitter, die sich vom C 19-Typ ableiten.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Konstitutionsformel	Gitterdim. a	Gitterdim. C/3	Liter
Bas. Zn-Bromid IV	1 $ZnBr_2$, 6—6,7 $Zn(OH)_2$	[4 $Zn(OH)_2$ <≡≡> $Zn(OH,Br)$]*)	3,145	8,3	53, 52
Bas. Zn-Chlorid IV	1 $ZnCl_2$∼ 6 $Zn(OH)_2$	[4 $Zn(OH)_2$ <≡≡> $Zn(OH,Cl)$]	3,14	8,0	54
Bas. Ni-Chlorid V	1 $NiCl_2$, 6—7 $Ni(OH)_2$	[4 $Ni(OH)_2$ <≡≡> $Ni(OH,Cl)$]	3,05	8,0	16
Bas. Ni-Bromid IV	1 $NiBr_2$, 6—7 $Ni(OH)_2$	[4 $Ni(OH)_2$ <≡≡> $Ni(OH,Br)$]	3,05	8,1	41
Bas. Ni-Nitrat V	1 $Ni(NO_2)_2$, 7—8 $Ni(OH)_2$	[4 $Ni(OH)_2$ <≡≡> $Ni(OH,NO_3)$]	3,08	8,0	42
Grünes bas. Co-Chlorid	1 $CoCl_2$, 8,9—9,8 $Co(OH)_2$	[4 $Co(OH)_2$ ≡≡> $Co(OH)Cl$]	3,13	8,2	22, 52
Grünes bas. Co-Bromid	1 $CoBr_2$, 7,6—11,2 Co(OH	[4 $Co(OH)_2$ <≡≡> $Co(OH)Br$]	3,13	8,2	17, 52
Oxyd. grünes Co-Nitrat	1 $Co(NO_3)_2$, 7$Co(OH)_2$, [CoOOH	[4 $Co(OH)_2$ <≡≡> $CoO(NO_3)$]	3,12	8,05	80
Rosafarb. Co-Sulfat entwässert	2 $CoSO_4$, 3 $Co(OH)_2$	—	3,15	9,7	51

*) Anmerkung: Bei den Konstitutionsformeln der basischen Zink- und Nickelsalze sind die Zahlenangaben der Menge der OH- und der Halogenionen in den Zwischenschichten, da nicht genau bekannt, weggelassen.

Eine größere Anzahl von basischen Salzen besitzt Doppelschichtengitter, bei denen alle oder wenigstens der größte Teil der Atome auf festen Gitterplätzen sind. Diese geben ein entsprechend kompliziertes Röntgendiagramm und zu einer vollkommenen Strukturaufklärung bedarf es größerer Einzelkristalle. Ähnlich wie bei dem vollkommen ausgebildeten Einfachschichtengitter scheinen bei jedem Gittertyp nur ein oder nur ganz wenige Vertreter zu existieren, so daß es eine große Zahl von verschiedenen Gittertypen gibt. Die vollständige Aufklärung der Struktur dieser Verbindungen ist deshalb eine sehr umfangreiche Aufgabe, und wir haben uns vorläufig damit begnügt, in einigen Fällen neben der Feststellung, daß Doppelschichtengitter vorliegen, die Abstände zu bestimmen, sowie u. U. die Verteilung der Atome auf Haupt- und Zwischenschichten zu ermitteln.

In der Tabelle IX sind die basischen Salze zusammengestellt, die ein Doppelschichtengitter von komplizierterem Bau besitzen und die bis dahin näher untersucht worden sind. Nebstdem ist eine größere Zahl basischer Salze mit einem

Tabelle IX. Basische Salze mit Doppelschichtengitter mit komplizierter Struktur.

Bezeichnung	Zusammensetzung	a	c	Literatur
Bas. Zn-Chlorid II	1 $ZnCl_2$, 4 $Zn(OH)_2$	3,17	7,90	44, 52
Bas. Zn-Bromid II	1 $ZnBr$, 4 $Zn(OH)_2$	3,17	8,25	44
Bas. Zn-Nitrat II	1 $Zn(NO_3)_2$, 4 $Zn(OH)_2$	3,17	9,8	44
Bas. Zn-Sulfat I	1 $Zn(SO_4)_2$, 3 $Zn(OH)_2$	3,15	10,5	44
Bas. Cd-Nitrat III	1 $Cd(NO_3)_2$, 4 $Cd(OH)_2$	3,40	9,35	47
Bas. Cd-Sulfat	1 $CdSO_4$, 3,5 $Cd(OH)_2$	3,46	—	47
Blaues bas. Co-Sulfat (II)	1 $CoSO_4$, 3 $Co(OH)_2$	3,16	9,3	51
Rosafarb. bas. Co-Sulfat (I)	2 $CoSO_4$, 3 $Co(OH)_2$, 5 H_2O	3,17	10,6	51
Bas. Ni-Nitrat IV	1 $Ni(NO_3)_2$,4$Ni(OH)_2$,7H_2O	3,09	9,55	42

derartigen Bau festgestellt, aber noch nicht eingehender bearbeitet worden. Dies gilt auch für die seinerzeit erwähnten basischen Doppelsalze (44). Diese Verbindungen bilden meist recht vollkommen ausgebildete Kristalle, zuweilen treten aber auch mehr oder weniger stark fehlgeordnete Strukturen auf.

Im weiteren wurde eine Anzahl von basischen Salzen beobachtet, bei denen der Schichtenabstand ungefähr gleich groß ist, wie bei Doppelschichtengitter, bei denen aber die Hauptschichten wahrscheinlich nicht einfach gleich gebaut sind wie beim Hydroxyd. Dazu gehören einige der basischen Magnesiumchloride (46) und einige basische Ni-Halogenide (16, 41), ferner auch die basischen Kalzium-Aluminium-Doppelsalze, die wegen ihres Interesses für die Zementchemie verschiedentlich untersucht wurden (55). Sie sind fast gleich gebaut wie die früher erwähnten Kalzium-Aluminium-Doppelhydroxyde, Schichten von Kalziumhydroxyd, die wahrscheinlich noch Wasser enthalten, sind unterteilt von Schichten von basischem Aluminiumsalz (25).

Ferner fanden wir auch basische Salze, bei denen sich aus Pulveraufnahmen keine Anhaltspunkte über die Konstitution gewinnen ließen, so bei einigen basischen Kadmium- und Nickelsalzen. Wahrscheinlich handelt es sich auch bei diesen um Festkörperverbindungen mit Schichtengitter eventuell auch mit dreidimensionalem Gerüstbau. Da wir im nachfolgenden nicht mehr auf diese Verbindungen zurückkommen werden, so soll darauf verzichtet werden, eine Zusammenstellung ihrer Zusammensetzung zu geben.

Es sei nur noch erwähnt, daß das basische Nickelnitrat I sehr wahrscheinlich ein Komplexionengitter besitzt und sich von den weiter oben diskutierten Aquosäuren ableitet. Seine Konstitutionformel kann geschrieben werden:

$$[Ni(NO_3)_2\,(OH)_2]\,[Ni(H_2O)_6]. \qquad [42]$$

V. Sekundärstruktur der Primärteilchen.

Wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, wollen wir unter „Sekundärstruktur" alle diejenigen Strukturbesonderheiten verstehen, durch die sich die Primärteilchen von einem idealen „Realkristall" unterscheiden.

Bei den hier in Frage kommenden Stoffen, die zur Hauptsache in Schichtengittern kristallisieren, lassen sich die folgenden Strukturbesonderheiten unterscheiden.

1. Geringe Größe der Teilchen.
2. Laminare Ausbildung der Teilchen.
3. Allgemein unvollkommener Ordnungszustand, „Aufrauhung" des Gitters.
4. Abweichungen von den normalen Gitterdimensionen.
5. Verschiebung von Schichten oder Schichtpaketen.

6. Schwankungen des Schichtenabstandes (verknüpft mit Verschiebung und Verdrehung des Schichtenabstandes).
7. Kombination zweier oder mehrerer dieser Effekte.

Wir schließen hier also, wie dies auch von anderer Seite gelegentlich geschieht (8), auch Größe und Form der Teilchen in dem Begriff „Struktur" mit ein.

Die Fälle von 1—4 sind von Fricke und Mitarbeiter bei aktiven Oxyden und Magnesiumhydroxyd festgestellt und quantitativ verfolgt worden, die Fälle 5 und 6 von U. Hofmann und Mitarbeiter bei Graphit, Derivaten des Graphits, sowie bei verschiedenen Tonmineralien.

Kürzlich hat R. Fricke eine kritische Zusammenstellung der röntgenographischen Effekte gegeben, auf Grund deren die Sekundärstruktur festgestellt und charakterisiert werden kann (56). Es genügt also, wenn hier ganz kurz wiederholt wird, auf welche Weise die oben erwähnten Fälle ermittelt und unterschieden werden können.

1. Schon P. Scherrer (57) hat darauf hingewiesen, daß auf Pulveraufnahmen Linienverbreiterung auftritt, wenn der Teilchendurchmesser unter einen bestimmten Grenzwert sinkt, 5—2 · 10^{-5} cm, je nach Strahlenart, und daß man aus der Linienverbreiterung die Dimensionen kolloider Teilchen berechnen kann. von Laue sowie Brill und Mitarbeiter (6, 7) haben später die theoretischen und experimentellen Grundlagen zu einer genaueren Ermittlung der Teilchendimensionen angegeben. Linienverbreiterung ist aber, wie weiter unten näher ausgeführt, nicht immer auf geringe Teilchengröße zurückzuführen.

2. Aus 1. folgt ohne weiteres, daß bei nicht gleichartig ausgebildeten Teilchen die Dimensionen in verschiedenen kristallographischen Richtungen ausgemessen, also die Teilchenform bestimmt werden kann. Wie Böhm und Ganter (58) als erste hervorgehoben haben, zeigen die Reflexe der Flächen, senkrecht zu denen die Ausdehnung am kleinsten ist, die größte Linienverbreiterung. Bei laminardisperser Ausbildung der hier besprochenen Stoffe werden also die Basis- sowie die Pyramidenflächen mit größerem *l* stark verbreiterte Reflexe geben, während die Reflexe der Prismen- und Pyramidenflächen mit kleinem *l* gar nicht oder nur wenig verbreitert sind.

3. Bei rascher Bildung von Kristallen bei tiefer Temperatur, bei der die Atome im Gitter keine freie Beweglichkeit haben, kann es vorkommen, daß die Abstände wohl im Durchschnitt gleich sind wie bei idealer Gitterausbildung, daß aber doch die einzelnen Atome z. T. nicht genau an den richtigen Plätzen sind. Es kann dieser Effekt damit verknüpft sein, daß vereinzelte Gitterstellen nicht von Atomen besetzt sind.

Diese auch als „Aufrauhung" des Gitters bezeichnete Erscheinung wirkt sich röntgenographisch gleich aus wie der sog. Debye-Waller-Effekt der Wärmeschwingung der Atome im Gitter, d. h. es werden die Intensitäten der Reflexe geschwächt, und zwar vor allem diejenigen höherer Ordnung, dafür steigt die Intensität der diffusen Streustrahlung, die die Grundschwärzung des Films verursacht (59).

Als erste haben Hengstenberg und Mark derartige Gitterstörungen an plastisch deformierten Metallen nachgewiesen, und Fricke und Mitarbeiter haben sie bei aktiven Oxyden näher untersucht und den Grad der Desorientierung z. T. auch quantitativ bestimmt (8). Bei den hier behandelten Substanzen sind die Bedingungen für das Auftreten derartiger Gitterstörungen ebenfalls gegeben.

Wird in einem Kristall ein Teil der Bausteine durch andere mit etwas verschiedenen Dimensionen ersetzt, so werden dadurch nicht nur die Gitterdimensionen geändert. Die Gitterbausteine sind nebst dem aus der idealen Lage verschoben, es resultiert ebenfalls eine Gitteraufrauhung, die sich röntgenographisch durch Abschwächung der Intensitäten höherer Ordnung und Erhöhung der diffusen Schwärzung äußert. Da strukturell die Verbindungen mit statistisch verteiltem Ersatz der Hydroxyl- durch andere Anionen identisch sind mit entsprechenden Mischkristallen, so ist bei diesen ein solcher Effekt ebenfalls zu erwarten.

4. Abweichungen von den normalen Gitterdimensionen sind nach dem Braggschen Gesetz ohne weiteres an Veränderungen der Ablenkungswinkel zu erkennen.

Zu unterscheiden ist zwischen Gitterdehnungen und Kontraktionen. Der erstere Effekt wurde von Büssem und Körberich (60) und später von Fricke und Lüke (61) bei aus Magnesiumhydroxyd hergestelltem Magnesiumoxyd beobachtet und näher untersucht. Bei den von uns untersuchten Substanzen sind die genetischen Voraussetzungen für derartige Dehnungen nicht gegeben und diese Erscheinung ist deshalb nicht zu erwarten.

Anders verhält es sich mit den Gitterkontraktionen. Allerdings gehören die früher erwähnten Kontraktionen der Hydroxydschichten bei Doppel-

schichtengitter, da sie primär durch die Struktur bedingt sind, nicht hierher. U. Hofmann und Wilm (92) haben bei laminardispersem Graphit eine fortschreitende Kontraktion der Schichten mit abnehmender Dicke der Blättchen beobachtet. Die Erscheinung ist bei stark laminardispersen Stoffen stets zu erwarten und konnte auch tatsächlich bei einigen weiteren Fällen festgestellt werden.

Sind nun in ein und demselben Kristall die Gitterdimensionen schwankend, so führt dies in besonderen Fällen zu Linienverbreiterung (56), nämlich a) wenn Reihen von Netzebenen mit praktisch gleichen Abständen vorliegen und b) bei periodischen Verbiegungen oder periodischen Schwankungen der Netzebenen. Sind daher die Abstände unregelmäßig schwankend, so haben wir die unter 3. besprochene Erscheinung.

5. Substanzen mit Schichtengitter geben öfters Röntgendiagramme, bei denen die OOl- und hkO-Reflexe scharf, die hkl- aber verbreitert und abgeschwächt sind, im Extremfall überhaupt fehlen. Eine Zusammenstellung beobachteter Fälle dieser Art hat W. Lotmar gegeben (62). Nach Arnfelt (63) kann diese Erscheinung durch die Annahme gedeutet werden, daß die Teilchen aus einzelnen dünnen Schichtenpaketen bestehen, die um kleine Beträge gegeneinander verschoben, aber mit konstantem Schichtenabstand c übereinander angeordnet sind (vgl. Fig. 1a); im Extremfall, beim Fehlen der hkl, sind die einzelnen Schichten

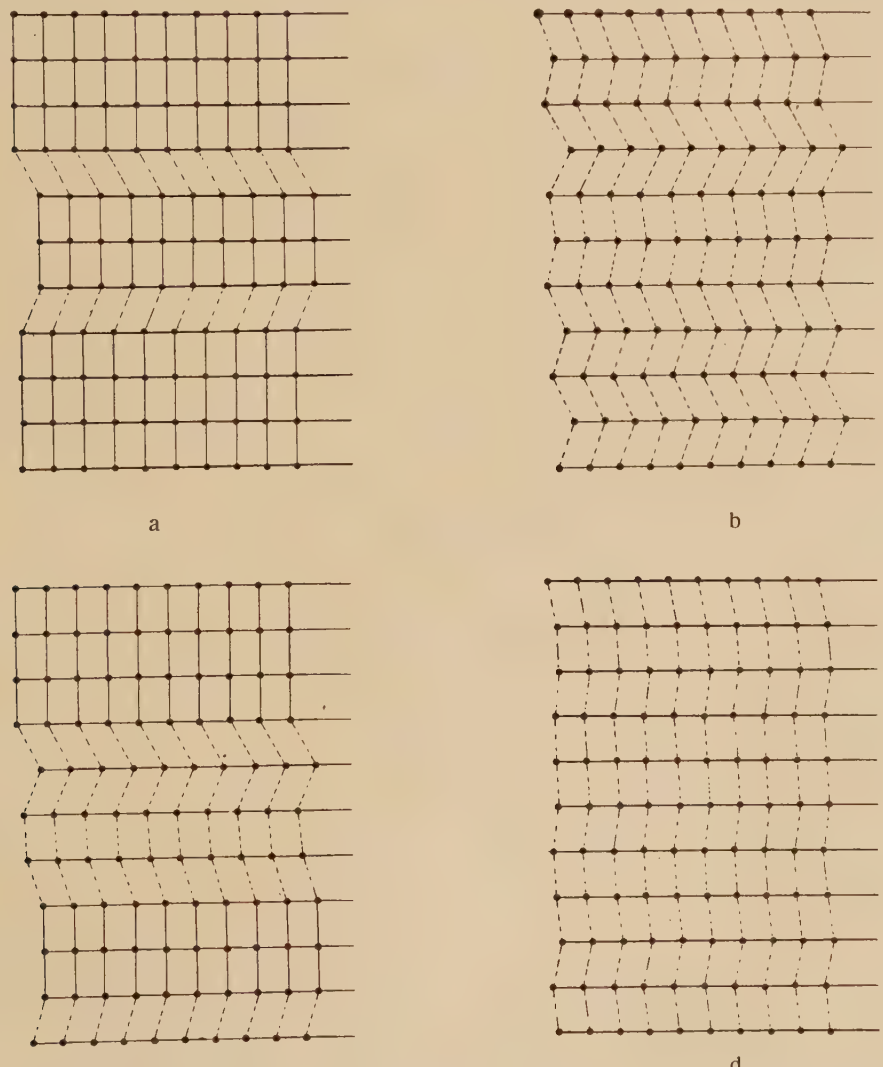


Fig. 1a—d. Verschiedene Formen von Sekundärstruktur bei Schichtengitter.

zwar in konstantem Abstand, aber beliebig gegeneinander verschoben übereinander gelagert (vgl. Fig. 1b). U. Hofmann und Wilm (9) haben bei verschiedenen Formen von Graphit eine derartige Struktur nachgewiesen und die Dicke der Schichtenpakete berechnet. Kürzlich wurde sie von Fricke, Schnabel und Beck (64) auch bei aus Magnesiumoxyd hergestelltem Magnesiumhydroxyd festgestellt und quantitativ verfolgt.

Diese Erscheinung kann nach Lotmar auch durch die Annahme einer Wellung der Schichten gedeutet werden. Es scheint aber, daß die von Arnfelt vorgeschlagene Deutung in den bis dahin beobachteten Fällen die wahrscheinlichere ist, und es wird der Kürze halber im folgenden von einer „Arnfelt-Struktur" gesprochen.

Bei andern Stoffen erhält man Röntgendiagramme, bei denen zwar alle Reflexe scharf, die hkl aber geschwächt sind, besonders diejenigen mit größerem *l*. Die Erscheinung ist näher beschrieben worden beim grünen basischen Kobaltbromid (52), Nickelhydroxyd (19) und beim grünen basischen Kobaltnitrat (65). Sie ist wohl am ehesten auf die beiden folgenden Arten zu deuten.

1. Schichtenpakete mit vollkommenem Bau sind unterteilt von Zonen, in denen die Schichten parallel verschoben sind (vgl. Fig. 1c). Wir hätten hier einen bei Schichtengittern möglichen Spezialfall der von Boas (66) für kalt bearbeitete Metalle diskutierten Art von Gitterstörungen. Eine derartige Struktur ist für bestimmte Formen des grünen basischen Kobaltnitrates angenommen worden (65).

2. Die einzelnen Schichten sind, ähnlich wie beim vollkommenen Fehlen der Pyramidenreflexe, parallel gegeneinander verschoben, doch nur um geringe Beträge (Fig. 1d). Diese Art von Sekundärstruktur ist bis jetzt noch nicht theoretisch berechnet worden, doch dürfte sie den erwähnten Effekt geben.

Schließlich wird bei Substanzen mit Doppelschichtengittern beobachtet, daß gewisse Pyramidenreflexe stark abgeschwächt sind oder ganz fehlen, ohne daß sich eine gesetzmäßige Beziehung zu der Höhe der Indizes ergäbe. Diese Erscheinung kann durch die Annahme gedeutet werden, daß die Hauptschichten vollkommen geordnet sind, daß aber in den Zwischenschichten starke Gitterstörungen herrschen. Es liegen bei diesen Formen Übergangsstufen vor zwischen Gittern mit vollkommen ausgebildeter Struktur und solchen, bei denen die Zwischenschichten ungeordnet sind, wie bei den Strukturen, die sich vom C 19-Typ ableiten. Tatsächlich können solche Übergänge, z. B. beim Entwässern des rosafarbigen basischen Kobaltsulfates, beobachtet werden.

6. Bei Substanzen mit Schichtengitter treten auch Formen auf, bei denen einzelne Schichten beliebig gegeneinander verschoben und mit schwankendem Abstand übereinander angeordnet sind. Die Röntgendiagramme zeigen dann nur noch hkO-Reflexe, die als Kreuzgitterinterferenzen zu deuten sind. Theoretisch ist dieses Problem von Laue (6) bearbeitet worden, neben Laves und Nieuwenkamp (67) haben vor allem U. Hofmann und Wilm entsprechende Beispiele beobachtet (9).

Es ist schon erwähnt worden, daß häufig die α-Formen der Hydroxyde derartige Röntgendiagramme geben. Bei diesen konnte aber indirekt nachgewiesen werden, daß zwischen den geordneten Schichten ungeordnete von molekularen Dimensionen eingelagert sind, daß sie also zu den Doppelschichtengittern gehören. Der stark schwankende Abstand steht hier zweifellos damit im Zusammenhang, daß die die Schichten zusammenhaltenden Kräfte nur schwach sind.

7. Die verschiedenen Formen von Sekundärstruktur können nun bei ein und demselben Präparat kombiniert vorkommen. So können sehr kleine, laminar ausgebildete Teilchen mit Aufrauhung des Gitters auftreten; oder es kann eine Verschiebung der Schichten mit allgemein unvollkommener Ordnung des Gitters verknüpft sein, um nur zwei Möglichkeiten zu erwähnen. Wenn die Strukturbesonderheiten stark ausgebildet sind, wird man häufig schon bei qualitativer Auswertung der Röntgendiagramme auch zwei oder mehr Arten nebeneinander feststellen können. Sind die Effekte nur kleiner, so ist dazu eine quantitative Auswertung der Röntgendiagramme nötig, wie dies durch Fricke und Mitarbeiter bei einer Reihe von aktiven Oxyden geschehen ist.

Wir haben vorläufig aus den schon erwähnten Gründen von einer derart genauen Untersuchung dieser Sekundärstrukturen abgesehen und begnügen uns mit Aussagen, wie sie sich aus den Filmen, evtl. aus deren Photometerkurven ohne weitergehende zeitraubende Berechnungen ergeben.

8. Bei der Besprechung der chemischen Zusammensetzung wurde erwähnt, daß durch rasche Hydrolyse gewonnene Präparate u. U. chemisch nicht ganz einheitlich sind. Dies kann auch darauf beruhen, daß sie röntgenographisch amorphe Beimengungen enthalten. Es äußert sich dies in der Weise, daß auf den Röntg-

gendiagrammen die Intensität sämtlicher Reflexe in gleicher Weise abgeschwächt und die diffuse Grundschwärzung entsprechend intensiver ist(56). Bei nur qualitativer Auswertung der Röntgendiagramme sind kleine amorphe Beimengungen deshalb nicht leicht zu erkennen. Das amorphe Zinkhydroxyd gibt zwei breite diffuse Schwärzungszonen und kann auf Grund von diesen leichter festgestellt werden.

VI. Die Bildung von basischen Salzen und Hydroxyden.

1. Die einfachste Methode zur Herstellung von basischen Salzen und Hydroxyden ist die Fällung einer Metallsalzlösung mit einer starken Base. Bei unvollständiger Fällung treten im allgemeinen basische Salze auf, bei vollständiger Fällung oder bei einem Laugenüberschuß bildet sich meistens sehr rasch Hydroxyd, häufig aber über basisches Salz als Zwischenstufe. Für die Herstellung basischer Salze können auch lösliche schwache organische Basen verwendet werden, die langsam unter Abgabe von Ammoniak zerfallen; als Beispiele seien erwähnt Harnstoff und Hexamethylentetramin. Schließlich kommen als Hydrolysierungsmittel auch schwerlösliche basische Oxyde, Hydroxyde oder basische Salze in Frage, hauptsächlich auch solche der zu hydrolysierenden Metallsalzlösung.

Die Alterung der ersten Fällungsprodukte führt zu neuen Formen, häufig auch zu neuen Verbindungen. Man hat darin eine weitere wichtige Methode zur Herstellung basischer Salze und Hydroxyde.

Die große Mannigfaltigkeit von Verbindungen und Bildungsformen speziell auch der laminardispersen Formen ist, wie schon in der Einleitung bemerkt, einerseits bedingt durch die chemische Natur der Hydroxyde und basischen Salze, anderseits ist sie die Folge der verschiedenen Herstellungsverfahren. Dies macht es notwendig, etwas näher auf die Bildung dieser Verbindungen einzugehen.

2. Der Vorgang der Ausfällung eines schwerlöslichen Niederschlages zerfällt in Keimbildung und Kristallwachstum. Beim Versetzen der hier betrachteten Metallsalzlösungen mit Lauge kommt es im allgemeinen sehr rasch zu einer großen Übersättigung, so daß spontane Keimbildung eintritt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist aber zu klein, als daß es zum Auswachsen der Keime zu größeren Kristallen käme. Die frisch gebildeten Niederschläge sind demnach hochdispers, und da sie ein Schichtengitter besitzen, laminar ausgebildet, ferner weisen sie einen mehr oder weniger starken Fehlbau auf. Je nach der chemischen Natur der Verbindung findet nach der Fällung eine mehr oder weniger rasche Ausheilung des Gitters statt. Die Sekundärstruktur dieser ersten Fällungsprodukte wird weiter unten im einzelnen noch ausführlicher besprochen.

Anderseits ist die „Ordnungsgeschwindigkeit" bei den Hydrolysenprodukten dieser zweiwertigen Metalle, in Übereinstimmung mit Überlegungen, die Haber (68) vor längerer Zeit angestellt hat, stets sehr groß und übertrifft die „Häufungsgeschwindigkeit", so daß die Keime schon kristallisiert sind. Es besteht in dieser Beziehung ein Unterschied zu gleich hergestellten Fällungen drei- und höherwertiger Metalle. Die Bildung von amorphem Zinkhydroxyd, die früher als Ausnahme von dieser Regel angesehen wurde, erklärt sich, wie weiter unten gezeigt wird, in anderer Weise (31).

Das Kristallisationsvermögen der Hydrolysenprodukte der zweiwertigen Metalle ist sogar so groß, daß sie, wenn sie aus gemischten Lösungen mit dreiwertigen Metall-, z. B. Aluminiumsalzen gefällt werden, das zuerst ausfallende amorphe Aluminiumhydroxyd zu kristallinen basischen Doppelsalzen oder Doppelhydroxyden ordnen können (25).

Nach den Ausführungen im Abschnitt II können bei der Hydrolyse einer Metallsalzlösung verschiedene Verbindungen entstehen. Es bildet sich stets diejenige, die unter den gegebenen Bedingungen die größte Keimbildungsgeschwindigkeit hat. Die Verhältnisse in den hier behandelten Systemen sind zu kompliziert, als daß sich die hauptsächlich von Volmer (69) ausgearbeitete Theorie der Keimbildung weitgehend verwerten ließe.

Von besonderer Bedeutung für uns ist die starke Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von der Übersättigung. Für die verschiedenen Verbindungen, die sich aus ein und derselben Lösung ausscheiden können, nimmt die Geschwindigkeit der Keimbildung mit zunehmender Übersättigung nicht gleich rasch zu. Die stabile Verbindung ist am schwersten löslich, bei geringer Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration ist für diese die Übersättigung größer als für leichter lösliche instabile Verbindungen; sie besitzt also unter diesen Bedingungen eine größere Keimbildungsgeschwindigkeit.

Anderseits besitzen die stabilen basischen Salze stets komplizierte Gitter, dies bedingt, daß bei ihnen stets nur eine langsame Ordnung eintreten kann, sich auch Keime stets nur sehr lang-

sam bilden können. Die instabilen basischen Salze haben meistens unvollkommene Gitter, bei genügender Übersättigung ist eine rasche Bildung von Keimen möglich.

Die Verhältnisse lassen sich schematisch durch das folgende Diagramm wiedergeben (Fig. 2), wobei l_s der Löslichkeit der stabilen, l_i der instabilen Verbindung entspricht. Die beiden Kurven, die die Abhängigkeit der Keimbildung vom Gehalt der Lösung an Hydroxylionen wiedergeben, schneiden sich. Bei geringer Übersättigung bildet sich langsam von vornherein die stabile Verbindung, bei größerer die instabile.

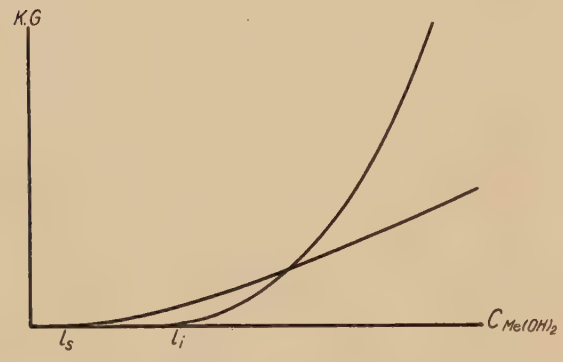


Fig. 2. Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von der Übersättigung der Lösung bei stabilen und instabilen Fällungen.

Wird eine Metallsalzlösung mit Lauge versetzt, so entsteht an der Eintropfstelle eine sehr hohe Übersättigung an Hydroxylionen; es ist also Bildung von instabilem basischem Salz zu erwarten. In den meisten Fällen besitzen diese Doppelschichtengitter mit ungeordneten oder unvollkommen geordneten Zwischenschichten. Bei den Halogeniden des Nickels und Kobalts sind es die Strukturen, die sich vom C 19-Typ ableiten (Tabelle VIII). Bei den Nitraten und Sulfaten der gleichen Metalle sowie des Zinks und Kadmiums lassen sich die entstehenden Strukturen z. T. vom C 6-Typ ableiten (Tabelle VII), z. T. sind sie komplizierter gebaut (Tabelle IX). Die große Keimbildungsgeschwindigkeit bei diesen Verbindungen mit unvollkommenem Gitter ist leicht verständlich. Da die Hydroxydschichten einen einfachen Bau haben, können sie sich aus der an Hydroxylionen übersättigten Lösung mit Leichtigkeit bilden. Sie adsorbieren dann weiter Metall- und Salzionen, und die so entstehende Adsorptionsschicht bindet eine neue Hydroxydschicht und wird als Zwischenschicht in den Kristallkeim eingebaut. Da von den adsorbierten Metall- und Salzionen stärkere polare Kräfte ausgehen als von den Hydroxylionen der Hydroxydschicht, wird verständlich, daß sich basisches Salz rascher bildet als Hydroxyd, sofern wenigstens ersteres existenzfähig ist.

Bei den basischen Kadmiumhalogeniden sind nur Einfachschichtenstrukturen möglich; die Keimbildungsgeschwindigkeit ist begreiflicherweise am größten bei den Formen vom C 6- bzw. C 19-Typ mit statistischer Verteilung der Halogen- und Hydroxylionen.

Aus Magnesiumsalzlösungen entsteht als erstes Fällungsprodukt bis weit in das Beständigkeitsgebiet der basischen Salze das Hydroxyd, weil unter den gegebenen Bedingungen nur komplizierter gebaute basische Salze existenzfähig sind.

3. Die Hydrolyse von Metallsalzlösungen durch schwache organische Basen erfolgt im Vergleich zur Fällung sehr langsam. Die Übersättigung der Lösung an Hydroxylionen ist nur gering, es ist die Keimbildungsgeschwindigkeit der stabilen Verbindung größer als der instabilen (vgl. Fig. 2). Diese scheidet sich langsam aus, meistens in größern Individuen, Einzelkristallen, Aggregationsformen oder Somatoiden (70). Da die so erhaltenen Formen in diesem Zusammenhang nicht besprochen werden sollen, wird nicht näher auf dieses Herstellungsverfahren eingegangen.

4. Bei der Hydrolyse durch schwerlösliche Oxyde, Hydroxyde oder basische Salze handelt es sich um „Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten". Vor einiger Zeit wurde versucht, eine Systematik dieser Reaktionen aufzustellen (71) und kürzlich sind einige weitere Gesichtspunkte erörtert worden (34, 72).

Umsetzungen fester Stoffe lassen sich ganz allgemein einteilen in einphasige Reaktionen, bei denen die Ausgangsverbindung allmählich ohne Phasenänderung in die neue Verbindung übergeht, und zweiphasige Reaktionen, bei denen schon bei kleinstem Umsatz die neue Verbindung als besondere Phase auftritt. Die erste Reaktionsart ist verhältnismäßig selten.

Eine zweiphasige Umsetzung kann sich so abspielen, daß sich der feste Stoff A zuerst löst, dieser mit dem gelösten B reagiert, worauf sich die neue feste Verbindung C ausscheidet, also:

$$[A] \rightarrow A\ gel + B\ gel \rightarrow [C].$$

Die Umsetzung kann aber auch so erfolgen, daß der feste Stoff A direkt mit B reagiert nach dem Schema

$$[A] + B\ gel \rightarrow [C].$$

Im ersten Fall spricht man von einer Umsetzung im freien Lösungsmittel, im zweiten Fall von einer topochemischen Umsetzung. Zwischen beiden gibt es Übergänge, indem sich die Reaktion in einer mehr oder weniger dünnen Oberflächenschicht an A abspielen kann. Dabei spricht man zweckmäßig auch dann von topochemischen Umsetzungen, wenn die Reaktion zwar über die Lösung, aber in einer dünnen Schicht verläuft.

Der Ablauf topochemischer Umsetzungen ist wesentlich verschieden, je nachdem ob größere Kristalle mit zusammenhängender Oberfläche oder disperse Stoffe beteiligt sind. In letzterem Falle sind die kleinsten Teilchen meistens zu großen Verbänden, Körnern oder Flocken zusammengelagert und u. U., bei den kompakt-dispersen Stoffen (71,73), fest verkittet.

Die Verfolgung der Umsetzung größerer Einzelkristalle von basischem Salz, speziell von basischem Zinknitrat, ergab eine starke Richtungsabhängigkeit der Reaktion (71, 72) und war von großer Bedeutung einerseits für die Konstitutionsaufklärung (44, 27) und anderseits für die Beurteilung des Ablaufs chemischer Reaktionen auch bei dispersen Formen von basischen Salzen und Hydroxyden (34).

Für die Herstellung von dispersen Hydroxyden oder basischen Salzen verwendet man am zweckmäßigsten schon ein disperses Ausgangsmaterial. Der Reaktionsverlauf zeigt im wesentlichen ähnliche Merkmale bei den eigentlichen kompaktdispersen Stoffen und bei Formen, bei denen die Teilchen nur lose zu Flocken zusammengefügt sind. Stets durchdringt die Reaktionsflüssigkeit die Poren der Körner oder Flocken und die Umsetzung spielt sich örtlich gebunden ab unter Bildung von Pseudomorphosen oder „substituierten Formen" (74). Nur in Fällen, wo das Ausgangsmaterial sehr inaktiv ist und nur eine geringe Übersättigung entsteht, die Keimbildung deshalb sehr langsam ist, verteilen sich die Hydroxylionen gleichmäßig auch auf die Außenflüssigkeit, und es tritt dann Ausscheidung aus freier Lösung auf, wobei sich, wie aus der Fig. 2 zu entnehmen ist, direkt die stabile Verbindung in größern Einzelindividuen bilden kann.

5. Eine Metallsalzlösung wird durch das Oxyd oder Hydroxyd eines Fremdmetalles nur hydrolysiert, wenn das letztere stärker basisch ist. Deshalb sind Magnesiumoxyd bzw. -hydroxyd zu solchen Umsetzungen besonders geeignet. Bei ersterem läßt sich durch Änderung der Glühtemperatur die Aktivität in weiten Grenzen ändern (21, 61). Die Lösungsgeschwindigkeit von Magnesiumoxyd in einer Metallsalzlösung sinkt mit abnehmender Konzentration, entsprechend wird auch die Keimbildung langsamer. Durch Wahl der geeigneten Aktivität des Oxyds, der Konzentration der Lösung und der Temperatur kann man u. U. alle Abstufungen von hochdispersen, laminaren und stark fehlgeordneten Formen bis zu solchen mit größern Einzelkristallen erhalten. Hiervon wurde besonders bei der Herstellung der basischen Kobaltsalze Gebrauch gemacht (51, 17, 65). In vielen Metallsalzlösungen setzt sich Magnesiumhydroxyd nicht um, obschon es sehr viel leichter löslich ist als die Hydroxyde oder basischen Salze dieser Metalle. Dies trifft vor allem für Nickelsalzlösungen zu, in geringem Maße auch für Lösungen einiger Kobaltsalze.

6. Die Umsetzung eines Metalloxydes in der Lösung eines seiner Salze verläuft ähnlich wie die mit einem Oxyd eines Fremdmetalles. Man beobachtet die gleiche Abhängigkeit von der Aktivität des Oxydes und der Konzentration der Lösung. Unter sonst gleichen Bedingungen ist aber das arteigene Oxyd reaktionsträger als ein fremdes basischeres. So reagieren Nickelsalzlösungen überhaupt nicht mit Nickeloxyd. Zinksalzlösungen reagieren nur bei höherer Konzentration und geben nur die unter diesen Bedingungen beständigen niedriger basischen Salze (2, 53), und zwar stets grobdispers oder in größeren Einzelkristallen.

Besonders ausgeprägt ist der Einfluß der Aktivität des Oxydes auf den Reaktionsablauf bei Magnesiumsalzlösungen. Hier findet u. U. eine Reaktionslenkung statt, indem unter sonst gleichen Bedingungen aktives Oxyd in Hydroxyd übergeht, inaktives in basisches Salz (21).

Von den hier diskutierten Metallen zeigt nur das Magnesiumoxyd diesen Übergang von Oxyd zu Hydroxyd. Nach einer Untersuchung von Fricke, Schnabel und Beck (64) entstehen bei Verwendung von aktiverem Oxyd laminardisperse Formen von Hydroxyd.

7. Die stabilen Hydroxyde sind in den Lösungen ihrer Salze ähnlich reaktionsträge wie die Oxyde, Magnesiumhydroxyd reagiert viel langsamer als hochgeglühtes Oxyd (2). Die α-Hydroxyde dagegen sind sehr reaktionsfähig. So setzt sich das blaue Kobalthydroxyd mit Kobaltchlorid fast momentan zum grünen basischen Chlorid um (34).

Die große Geschwindigkeit, mit der sich diese Reaktion abspielt, steht in engem Zusammenhang mit der Struktur der beiden Verbindungen und deren Ähnlichkeit (vgl. Abschnitt III). Diese

bedingt nämlich, daß sich die Umsetzung streng topochemisch und einphasig abspielen kann, nach der Gleichung:

$$[4\,Co(OH)_2 \lessdot\!\equiv\!\gtrdot Co(OH)_2] + Cl' \rightarrow$$
$$[4\,Co(OH)_2 \lessdot\!\equiv\!\gtrdot CoOHCl] + OH'$$

Das dabei entstehende basische Chlorid ist stark laminardispers wie das Ausgangsmaterial.

In ähnlicher Weise geht amorphes Zinkhydroxyd in sehr verdünnter Zinksalzlösung sehr rasch in α-Zinkhydroxyd über. Auch dieses ist reaktionsfähig und wandelt sich bei höherer Konzentration der Zinksalzlösung weiter in basisches Salz um, und zwar bildet sich beispielsweise in Chloridlösung konzentrierter als ungefähr 0,05-m basisches Chlorid II, in verdünnterer basisches Chlorid III. In diesen verdünnten Lösungen reagiert Zinkoxyd nicht mehr, setzt sich nicht zu basischem Chlorid III um, weil es chemisch viel inaktiver ist als das α-Hydroxyd (54).

Wie schon erwähnt, entsteht beim Fällen einer Salzlösung eines der hier behandelten Metalle mit Lauge nur ausnahmsweise direkt Hydroxyd, nämlich nur bei den Magnesiumsalzen, u. U. auch bei sehr verdünnten Lösungen einiger Zink- und Kadmiumsalze. Meistens bildet sich das Hydroxyd durch topochemische Umsetzung des zuerst ausgeschiedenen basischen Salzes. Es ist dies eine Tatsache, die im allgemeinen übersehen wird, die aber von größter Bedeutung für die Eigenschaften der Hydroxyde ist, so z. B. den Reinheitsgrad, dann aber auch die Dispersität und die Sekundärstruktur der Teilchen.

Besitzt das basische Salz ein Doppelschichtengitter, so kann sich diese Umsetzung auf zwei Arten abspielen. Sie kann streng topochemisch und einphasig verlaufen, indem die Fremdanionen der Zwischenschichten fortlaufend ohne Phasenänderung durch Hydroxylionen ersetzt werden (27, 34). Diese Art von Reaktionen beobachtet man stets bei der Umsetzung der grünen basischen Kobaltsalze zum blauen Hydroxyd. Sie kann wie folgt formuliert werden:

$$[4\,Co(OH)_2 \lessdot\!\equiv\!\gtrdot CoOH\,X]$$
$$+ OH' \rightarrow [4\,Co(OH)_2 \lessdot\!\equiv\!\gtrdot Co(OH)_2] + X'.$$

Hierbei bleibt die Teilchenform und Größe erhalten, aus laminardispersem basischem Salz entsteht ein ebenso gebautes Hydroxyd, nur daß das letztere eine noch höhere Fehlordnung aufweist, indem die geordneten Hauptschichten parallel gegeneinander verschoben sind (vgl. Abschnitt III).

Auch der Übergang von α- in amorphes Zinkhydroxyd erfolgt bei Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration praktisch momentan. Dies läßt darauf schließen, daß sie streng topochemisch unter Erhaltung der Teilchenform und Größe verläuft nach der Formel

$$[4\,Zn(OH)_2 \lessdot\!\equiv\!\gtrdot Zn(OH, X)]$$
$$+ OH' \rightarrow Zn(OH)_2\ \text{am.} + X'.$$

Demnach ist auch das amorphe Zinkhydroxyd laminar dispers. Diese Reaktion ist insofern von allgemeinerem Interesse, weil durch sie aus einer, wenn auch unvollkommen kristallisierten eine amorphe Substanz entsteht.

Ist beim betreffenden Metall das α-Hydroxyd nicht existenzfähig, so führt die Umsetzung des basischen Salzes direkt zum stabilen Hydroxyd. Auch hierbei kann die Umsetzung streng topochemisch verlaufen, sie ist aber stets zweiphasig. Die Hauptschichten des basischen Salzes können dabei die Keimbildung sehr stark befördern, da sie die gleiche Struktur besitzen. Bei kleiner Kristallwachstumsgeschwindigkeit entstehen bei dieser Art der Umsetzung der basischen Salze laminardisperse Hydroxyde, was z. B. beim Nickel der Fall ist.

Besitzt das basische Salz ein Einfachschichtengitter, so ist die Bildung von α-Hydroxyd nicht möglich. Die Umsetzung führt direkt zum stabilen Hydroxyd. Sie erfolgt stets zweiphasig, auch dann, wenn wie beim Kadmiumchlorid das zuerst ausfallende basische Salz (III) den gleichen Gittertyp besitzt wie das Hydroxyd. Auch hierbei entsteht aus hochdispersem Ausgangsmaterial ein ebensolches Hydroxyd mit beträchtlicher Fehlordnung des Gitters.

8. Die Alterung der frisch gebildeten basischen Salze und Hydroxyde zeigt viele gleiche Züge wie die „topochemische Umsetzung kompaktdisperser Stoffe", so entstehen stets substituierte Bildungsformen. Dabei sind zwei verschiedene Arten von Reaktionen zu unterscheiden. Ist das Ausgangsmaterial einfach eine aktive Form der stabilen Verbindung, so kann nur eine Teilchenvergröberung und Ausheilung des Gitters eintreten. Dasgleiche tritt häufig auch bei metastabilen und u. U. auch bei instabilen Verbindungen ein. Die instabilen Verbindungen können sich aber auch zu neuen stabileren umwandeln.

Die Geschwindigkeit, mit der die Alterung erfolgt, hängt stark von der Stoffnatur ab, und man beobachtet sehr große Unterschiede, sowohl bei der Teilchenvergröberung und Gitterausheilung wie bei der Umwandlung instabiler

Verbindungen. Bei Stoffen mit geringer Kristallisationsgeschwindigkeit können laminardisperse und fehlgeordnete Formen sehr häufig beobachtet werden, so beim Hydroxyd und den basischen Salzen des Nickels. Es können dann auch leicht alle Übergangsstufen von starker Fehlordnung zu vollkommener Gitterausbildung erhalten werden.

Bei guter Kristallisationsfähigkeit treten laminardisperse Formen nur selten oder überhaupt nicht auf, wie beim Kadmiumhydroxyd und vielen basischen Kadmiumsalzen.

Die Umwandlung von instabilem α- in stabiles Co 6-Hydroxyd ist eine Reaktion, die stets sehr rasch erfolgt. Auch bei dem noch beständigsten blauen Kobalthydroxyd beginnt die Umsetzung bei Zimmertemperatur sofort nach seiner Bildung. Bei den übrigen Metallen sind die α-Hydroxyde, wenn existenzfähig, nur bei Anwendung stabilisierender Zusätze zu erhalten. Trotz der großen Geschwindigkeit, mit der diese Umwandlung verläuft, entstehen häufig von vornherein nur wenig fehlgeordnete Formen.

Das amorphe Zinkhydroxyd wandelt sich unter einer schwach alkalischen Lösung nicht in eine der kristallisierten Modifikationen um, sondern geht unter Wasserabspaltung stets in Oxyd über. Es ist dies um so bermerkenswerter, als nach den Messungen von Fricke und Meyring (32) dieser Übergang von keiner nennenswerten Änderung des Energieinhaltes des festen Bodenkörpers begleitet ist, während bei der Umwandlung in kristallisiertes Hydroxyd die Energie um 2,5—3 kgcal abnehmen würde.

Die zuerst gebildeten instabilen basischen Salze sind meistens hochbasisch und beim Altern setzen sie sich mit dem Salz der Lösung zu niedriger basischen um, die häufig ein Einfachschichtengitter besitzen; dabei treten u. U. Zwischenverbindungen auf. Die Sekundärstruktur der Teilchen des Umwandlungsproduktes hängt wiederum im wesentlichen von der Kristallisationsfähigkeit und Umsetzungsgeschwindigkeit ab. Im allgemeinen entstehen bei langsamer Umsetzung größere Einzelindividuen mit gut ausgebildetem Gitter. Bei den basischen Nickelsalzen ist aber häufig die Kristallisationsfähigkeit so gering, daß sie auch bei sehr langsamer Bildung hochdispers sind.

VII. Der Einfluß von Fremdsubstanzen auf die Bildung und Umsetzung von Hydroxyden und basischen Salzen.

Bekanntlich wird häufig der Habitus von Kristallen durch Lösungsgenossen stark beeinflußt. Es ist demnach zu erwarten, daß auch bei hochdispersen Fällungen lösliche Fremdsubstanzen auf die Form des Niederschlags einen Einfluß haben können. Dies wird vor allem dann der Fall sein, wenn eine Adsorption stattfindet. Im weitern können adsorbierte Fremdstoffe die Alterung verzögern oder u. U. ganz unterbinden.

Der Einfluß löslicher Fremdsubstanzen auf die Fällung und Alterung schwerlöslicher Niederschläge scheint noch wenig untersucht worden zu sein, man findet in der Literatur nur vereinzelte Angaben darüber. So ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß Zucker die Umwandlung von Kupferhydroxyd in Oxyd stark verzögert (75). Kürzlich stellten Weiser und Milligan (76) fest, daß das blaue Kobalthydroxyd durch Vertreter der gleichen Stoffgruppe sowie durch höherwertige Alkohole geschützt und seine Umwandlung in das rosafarbige Hydroxyd verhindert wird. Die Erscheinung konnte darauf zurückgeführt werden, daß, wie schon Graham festgestellt hat, Zucker von Metallhydroxyden stark adsorbiert werden, was heute sehr leicht verständlich ist, da Hydroxylgruppen gegenseitig aufeinander starke van der Waals'sche Kräfte ausüben.

Wir haben in einer Reihe von Versuchen, die allerdings mehr nur orientierenden Charakter hatten, den Einfluß speziell von Glukose, vereinzelt auch von anderen höherwertigen Alkoholen, auf die Form des ersten Fällungsproduktes und seine nachträglichen Veränderungen verfolgt. Aus diesen Versuchen lassen sich die folgenden allgemeineren Schlußfolgerungen ziehen (77).

In den Fällen, in denen es möglich ist, vergleichende Versuche auszuführen, zeigen die sofort isolierten Niederschläge aus Lösungen mit und ohne Glukosezusatz keine nennenswerten Unterschiede, sie sind im ersten Fall u. U. noch stärker laminardispers und unvollkommen gebaut. Dieses Ergebnis ist wohl so zu deuten, daß die Keimbildung nicht wesentlich beeinflußt, daß aber das Kristallwachstum verzögert wird, hauptsächlich senkrecht zur c-Achse. Es ergibt sich dies daraus, daß, wenn bei der Alterung nur eine Teilchenvergröberung und Gitterausheilung eintreten kann, diese Vorgänge sehr stark verzögert werden. Als Beispiel einer solchen sehr starken Verzögerung des Teilchenwachstums sei das Nickelhydroxyd erwähnt, auf das im speziellen Teil näher eingegangen wird.

Beruht die Alterung auf einer Umwandlung in eine neue Verbindung, so kann eine solche Reaktion u. U. vollkommen verhindert werden, wie die Umwandlung von blauem in

rotes Kobalthydroxyd. Die Struktur eines solchen geschützten blauen Kobalthydroxyds ist u. U. identisch mit der eines ungeschützten. Die Schutzwirkung ist demnach darauf zurückzuführen, daß die Moleküle der Zucker oder höheren Alkohole an den Schichträndern der Hauptschichten des α-Hydroxyds adsorbiert werden und diese vor dem Abbröckeln schützen. Nur auf Grund dieser Schutzwirkung der Zucker und höheren Alkohole ist es in vielen Fällen möglich geworden, die α-Hydroxyde herzustellen und näher zu untersuchen, so beim Kadmium und neuerdings auch beim Eisen.

Weitere Reaktionen, die durch Zucker und höhere Alkohole verzögert oder ganz unterbunden werden, kommen im speziellen Teil zur Besprechung.

Bei einer Reihe ähnlicher Umsetzungen von Hydroxyden und basischen Salzen wurde keine oder nur geringe Schutzwirkung der Glukose beobachtet, so für die Umsetzung vom grünen basischen Kobaltchlorid zum blauen Hydroxyd und ihre Umkehrung, für die Bildung von amorphem Zinkhydroxyd aus α-Hydroxyd und ferner für die Oxydation des blauen Kobalthydroxyds zum grünen. In allen diesen Fällen handelt es sich um streng topochemische Umsetzungen, bei denen nur die Zwischenschicht des Doppelschichtengitters in Reaktion tritt, und die deshalb einphasig verlaufen. Die Glukose vermag demnach, wie leicht verständlich, nur Reaktionen zu verhindern, die an den Rändern der Hauptschichten angreifen.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung geht hervor, daß die selektive Schutzwirkung höherwertiger Alkohole für die Herstellung und die Untersuchung der Reaktionsweise laminardisperser Hydroxyde und basischer Salze von größerer Bedeutung ist.

(Ein zweiter Teil mit Schrifttum und Zusammenfassung folgt.)

Aus dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G., Berlin.

Über Strukturen von Zellulosefasern.

Von H. Ruska (Berlin). (Eingegangen am 15. August 1940)

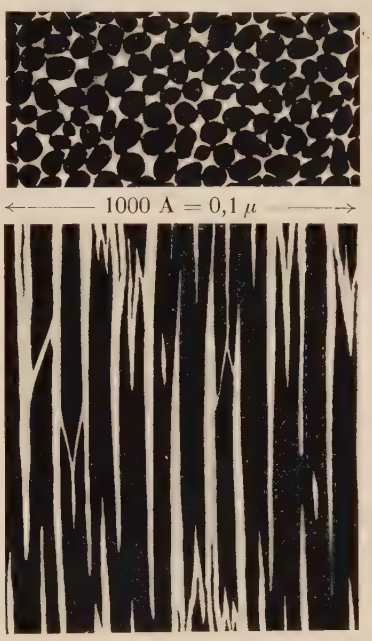
Der Aufbau von natürlichen und künstlichen Zellulosefasern ist im wesentlichen durch lichtmikroskopische und polarisationsoptische Untersuchungen und durch die Röntgenometrie erforscht worden. Jedem dieser Untersuchungsverfahren kommt ein bestimmter Größenbereich zu, für den es geeignet ist. Für die Polarisationsoptik und Röntgenometrie müssen außerdem die Strukturelemente in bestimmter Weise geordnet sein, damit Aufschlüsse über sie zu gewinnen sind. Die Untersuchungsverfahren reichen vom sichtbaren Gebiet bis zu den Molekülabmessungen. Trotzdem sind wir aber von einem lückenlosen Bild des Aufbaus der Zellulosefasern noch weit entfernt. Der mikroskopisch sichtbare Aufbau und der röntgenometrisch vermessene Elementarkörper im kristallinen Faseranteil, deren Größen einerseits über 200 mμ, anderseits bei 1 mμ liegen, sind die Grenzelemente, deren Kenntnis am besten gesichert ist. Der Zwischenbereich, dessen Bau für zahlreiche praktische Fragen wichtig ist, weil er neben dem Polymerisationsgrad der Zellulose vielfache Unterschiede in den Fasereigenschaften bedingt, ist neuerdings ein Stück weit durch die Methode der Übermikroskopie direkt vermeßbar und abbildbar geworden. Bevor wir auf die dabei gewonnenen ersten Ergebnisse eingehen, die nicht nur gute Strukturbilder lieferten, sondern auch neue Einsichten in den Bildungsmechanismus der Fasern vermittelten, seien in aller Kürze die seither festgestellten Bauprinzipien erörtert[1]).

Wie schon erwähnt, ist das kleinste exakt vermeßbare Element der Elementarkörper im kristallinen Anteil der Faser, dessen Abmessungen 8,35 · 10,3 · 7,9 Å betragen. Er stellt den kleinsten über die Länge von zwei Glukoseresten reichenden und vier solche Reste enthaltenden, längs der Faserachse liegenden Baustein dar, der sich in vielfacher Wiederholung durch den Kristallit erstreckt (Meyer und Misch). Dieser selbst ist aus einer wechselnden Zahl entsprechend der Anordnung im Elementarkörper streng orientierter Zellulosemoleküle aufgebaut, deren Kettenlänge durch den jeweiligen mittleren Polymerisationsgrad gegeben ist. Die Größen des langgestreckten Kristallits bzw. des Zellulosemicells sind von Hengstenberg und Mark für die kleine Achse zu 50—60 Å und für die Länge auf mindestens 600 Å bestimmt worden. Über die Existenz dieser drei Einheiten, des Zellulosemoleküls, des Elementarkörpers und des Kristallits bzw. des Zellulosemicells bestehen bei den verschiedenen Forschern, deren Auffassungen sonst vielfach

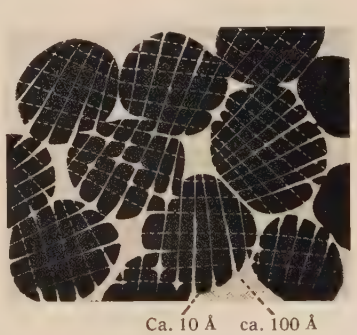
[1]) Bezüglich näherer Einzelheiten und der Literatur sei auf das kritische Referat von O. Kratky, Angew. Chem. **53**, 153 (1940) verwiesen.

einander widersprechen, weitgehend übereinstimmende Anschauungen. Umstritten ist aber die Frage, welchen mengenmäßigen Anteil die kristallinen Bereiche am Aufbau der Faser haben und vor allem wie sie zu deren Gesamtstruktur verbunden sind. Insbesondere stehen sich die Theorien, welche eine Kittsubstanz annehmen (Heß, Lüdtke, Farr), und jene, welche die Micelle mittels durchgehender Zellulosemoleküle verbunden denken (Staudinger, Frey-Wyssling, Thiessen) schroff gegenüber. Dagegen ist soviel sicher, daß die kristallinen und amorphen Anteile der Faser nicht lückenlos kompakt miteinander verbunden sind, sondern vielmehr ein Hohlraumsystem feinster Ausbildung umschließen. Frey-Wyssling[2]), dem wir die eingehendsten Vorstellungen über solche Systeme verdanken, hat, dem Vorgehen von Beckmann, Böhm und Zocher folgend, an natürlichen Fasern durch Imprägnation des Hohlraumsystems mit Edelmetall und ultramikroskopische sowie röntgenometrische Vermessung dafür das in Fig. 1 wiedergegebene Schema aufgestellt. Darin bedeuten die konvex begrenzten (schwarzen) Anteile sublichtmikroskopische Fibrillen, die konkav begrenzten (weißen) Anteile das Hohlraumsystem. Dieses besteht aus feineren und gröberen Räumen, die von Micelldicke und weniger bis zu ultramikroskopisch nachweisbaren Größen reichen und nach der Ansicht von Frey-Wyssling wahrscheinlich nicht prinzipiell voneinander verschieden sind (vgl. auch Kratky und Schloßberger). Die Abmessungen dieser Räume reichen von 1 bis einigen 10 mμ. Die größten Räume haben Abstände von 100 und mehr mμ voneinander. Für die Kunstfaser nimmt Frey-Wyssling an, daß die größeren und kleineren intermicellaren Räume gleichmäßig verteilt sind.

Von den besprochenen Strukturen liegt ein großer Teil des Hohlraumsystems und auch die Größe des Zellulose-Micells im Auflösungsbereich des Übermikroskops, während sowohl der Elementarkörper als auch das Zellulose-Molekül unterhalb der zur Zeit übermikroskopisch auflösbaren Strecke (3—4 mμ) liegen. Es mußte danach nur gelingen, die Fasern oder Faserteile in einer hinreichend dünnen Schicht der Durchstrahlung auszusetzen, um zu verwertbaren Resultaten wenigstens in gewissen Größengebieten zu kommen. Als solche Verfahren schienen die Mazeration und die Feinvermahlung (Schwingmühle) der Faserstoffe geeignet. Aber auch mit der Mikrotomtechnik mußte die Faserstruktur erschließbar sein, wenn es gelang, 1 μ dicke Faserschnitte herzustellen und so in den Strahlengang zu bringen, daß das Hohlraumsystem in der Richtung der Durchstrahlung verlief. Es mußten dann, obwohl 1 μ dicke kompakte Zelluloseschichten undurchstrahlbar sind, im Hohlraumsystem durchstrahlbare Bereiche wenigstens dort aufzufinden sein, wo die Hohlräume im Verhältnis zur Schnittdicke relativ groß sind. Diese Annahme hat sich auch bestätigt, und das Schnittverfahren hat sich zunächst für die Untersuchung als geeigneter



a) Quer- und Längsschnitt mit gleichartigen Intermicellarräumen (homöokapillar).



b) Querschnitt mit verschiedenartigen gröberen und feineren Räumen (heterokapillar).

Fig. 1. Micellarstruktur von Bastfasern nach Frey-Wyssling. Das Schema ist, um es mit den übermikroskopischen Aufnahmen besser vergleichen zu können, so abgeändert, daß die im Druck weißen Teile dem Hohlraumsystem entsprechen.

[2]) A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938).

erwiesen als die Vermahlung. Die in Xylol ausgewaschenen Paraffin-Schnitte wurden in der früher beschriebenen Weise auf Kollodiumfilme aufgetrocknet und mikroskopiert [H. Ruska, 1939[3])]. Zur Abbildung diente das Siemens-Übermikroskop nach E. Ruska und B. v. Borries[4]), mit dem sich Aufnahmen bei genügend hoher Spannung (80 kV) herstellen lassen. Bei niedrigen Spannungen wird die Durchstrahlung der Objekte schlechter [B. v. Borries und E. Ruska, 1940[5])], was sich hier, wo die Objektdicke ohnehin schon über der wünschenswerten Dicke liegt, besonders nachteilig auswirkt.

Um zu einem möglichst guten Vergleich zwischen den besten indirekt vermessenen Daten und dem unmittelbar gewonnenen Bild zu kommen, lag es nahe, dem Vorgehen von Frey-Wyssling folgend, Bastfasern zu untersuchen. Allerdings lagen die Untersuchungsbedingungen insofern ungünstig, als das Hohlraumsystem in den Fibrillen des Bastes verglichen mit der Schnittdicke von 1 μ außerordentlich feinporig ist. Wie früher auseinandergesetzt [H. Ruska, 1939[6])], sind aber die Abbildungsbedingungen dann am günstigsten, wenn die Objektdicke die Dicke der abzubildenden Einzelheiten nicht wesentlich übertrifft. Bei Hohlräumen von etwa 10 mμ Durchmesser und der Schnittdicke von 1000 mμ sind diese Bedingungen schlecht erfüllt. Daher ist auch auf Querschnitten der Bastfibrillen (Fig. 2 und 3) wenig oder nichts von einem Hohlraumsystem zu erkennen. In Fig. 2 erscheint die Außenzone der Faser etwas weniger dicht als die Mitte und ganz fein porös. Die Porenlumina betragen etwa 15 mμ, stimmen also gut mit dem Schema überein. In Fig. 3 ist umgekehrt die Außenzone kompakter als das Zentrum. Feine Poren fehlen im Bilde. Da die Fasern des käuflichen Lindenbastes von andersartigen Zellschichten (Kambiumzellen) bedeckt sind und die Querschnitte von 1 μ den seitlichen Zusammenhalt verlieren und zerfallen, ist die Zugehörigkeit der Splitterstücke zu den Bastfasern oder den sie bedeckenden Zellen nicht immer leicht festzustellen. Als Beispiel eines Teilstückes, das sicher nicht dem kompakten Faserteil zugehört, sondern Fältelungen eines äußerst dünnen Hautsystems darstellt, ist Fig. 4 wiedergegeben. Die Untersuchung

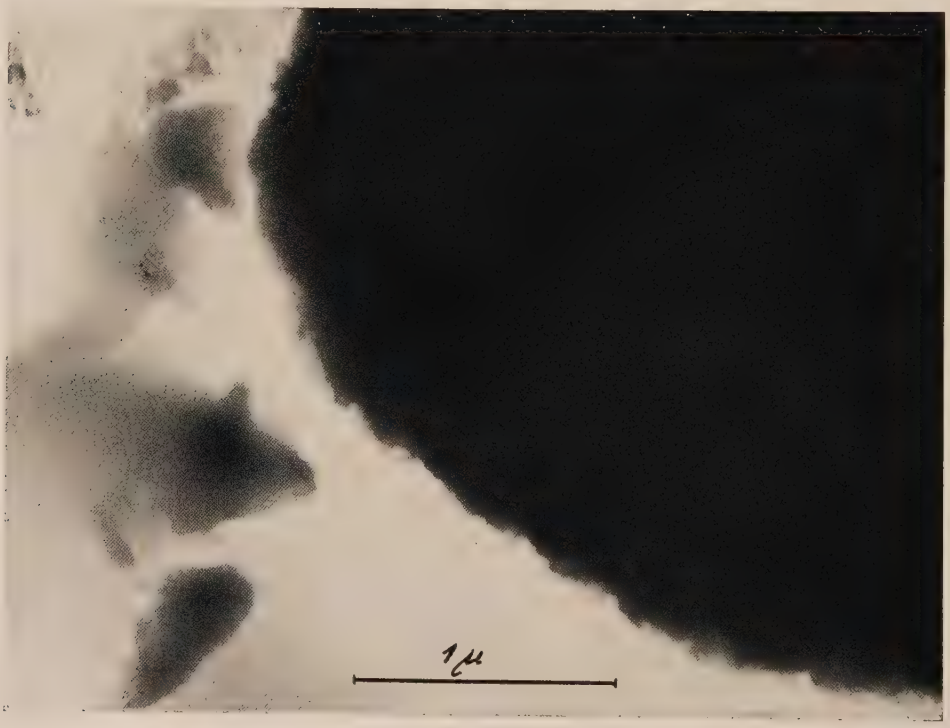


Fig. 2. 2500/40: Schnittstücke einer Bastfaser. Neben dem Teil eines Bastzellenquerschnitts sieht man verschiedenartige Splitter, die beim Schneiden entstanden sind (elektronenoptisch 14000:1; Abbildung 35000:1).

[3]) H. Ruska, Naturwiss. **27**, 287 (1939).

[4]) B. v. Borries und E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens **17**, 99 (1938); Z. wiss. Mikroskopie **56**, 317 (1939); Naturwiss. **27**, 577 (1939).

[5]) B. v. Borries und E. Ruska, Z. Physik **116**, H. 3/4, 249 (1940).

[6]) H. Ruska, Verh. Dtsch. Zool. Ges. **1939**, 295.

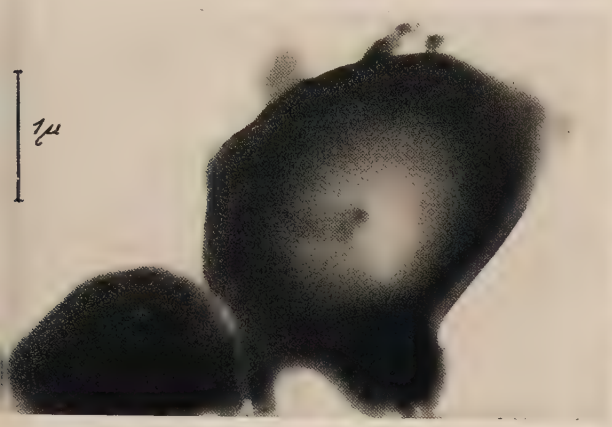


Fig. 3. 2507/40: Schnittstücke aus dem gleichen Material wie Fig. 2 (elektronenoptisch 17 000:1).

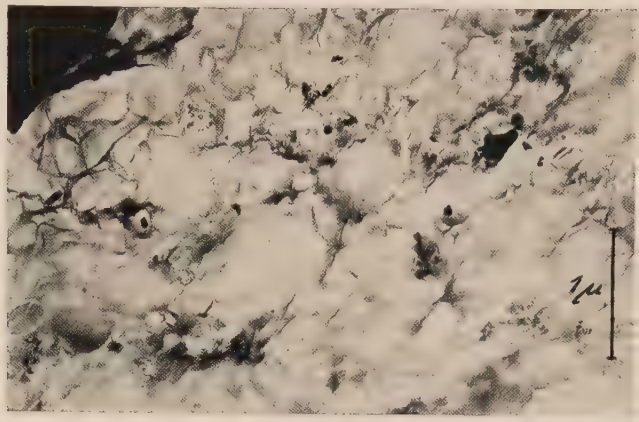


Fig. 4. 2504/40: Äußerst dünne Membran aus dem gleichen Material wie Fig. 2 (elektronenoptisch 17 000:1).

Fig. 5. 435/40: Teilstücke von Bastzellen aus Leinen, schwinggemahlen (elektronenoptisch 31 000:1).

Fig. 6. 1633/40: Querschnitt durch ein Baumwollhaar (elektronenoptisch 16 000:1).

schwinggemahlener Bastzellen von Leinen, welche mir von Dr. Meldau freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, ergab sehr dichte Bruchstücke ohne erkennbare Struktur. Die Bruchstücke hatten den Fasercharakter verloren, was dafür spricht, daß in dem vorliegenden Größenbereich die Festigkeit der Faserteile gegen die Einwirkungen der Vermahlung in den drei Richtungen des Raumes gleich ist. Es besteht offenbar beim Bast, im Gegensatz zum stets faserig spaltenden Asbest[7]) oder lamellar zerfallenden Holz[8]), keine bevorzugte Spaltbarkeit im sublichtmikroskopischen Größenbereich (Fig. 5).

Günstiger liegen die Verhältnisse für die übermikroskopische Abbildung bei der Untersuchung von Schnitten durch Baumwollhaare. Diese stellen eine hochdifferenzierte Einzelzelle dar und haben eine sehr viel geringere Packungsdichte mit einem groben zentralen Hohlraumsystem (Fig. 6). Interessant ist dabei, daß das Bild des Querschnitts erheblich von dem von Wergin[9]) gegebenen Schema abweicht. Es ist deutlich eine äußere Rinden- und eine innere Markzone zu unterscheiden. Lediglich der Markzone kommen die großen Hohlräume zu. Durch die mehrfache Streuung an den hintereinanderliegenden Zelluloseschichten der Markzone kommt es häufig zu Bildunschärfen. Die Randzone ist so kompakt, daß eine optische Auflösung der lichtmikroskopisch unter bestimmten Voraussetzungen nachweisbaren Lamellen, Fibrillen und Dermatosomen nicht möglich ist. Wahrscheinlich gilt das Wer-

[7]) H. Friess und H. O. Müller, Die Gasmaske **11**, 1 (1939).

[8]) R. Meldau, Z. VDI, Beih. Verfahrenstechnik, Nr. 4, 103—106 (1940).

[9]) W. Wergin, Naturwiss. **26**, 613 (1938); Protoplasma **32**, 116 (1939).

gin'sche Schema nur für die Außenzone. Im Inneren erblickt man eine Anzahl Scheidewände, von denen zunächst noch nicht sicher auszusagen ist, ob sie ein Röhrensystem oder eine mehr schaumige Struktur umschließen. Die Hohlräume haben Abmessungen von 200—800 mμ, sind also auffallend groß, während die Zwischenwände, die nirgends scharf im Schnitt zu sehen sind, auf

Fig. 7. 1773/40: Aus dem Längsschnitt eines Baumwollhaars ausgebrochenes Wandstück der Markzone (elektronenoptisch 13 000:1).

Fig. 8. 1778/40: Aus dem Längsschnitt eines Baumwollhaars ausgebrochenes Wandstück der Markzone (elektronenoptisch 4500:1).

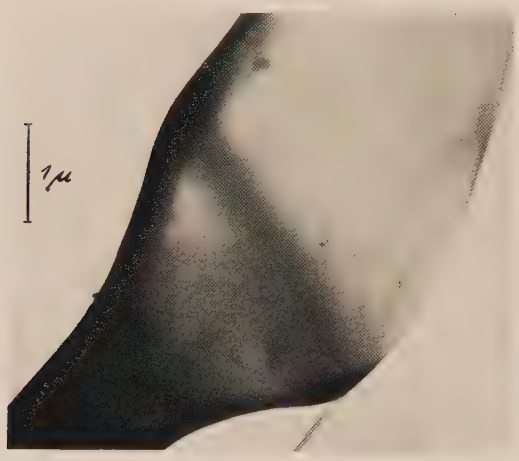


Fig. 9. 1775/40: Teilstück der vorhergehenden Figur (elektronenoptisch 13 000:1).

Fig. 10. 879/40: Ausgebrochenes Stück aus der Rindenzone eines Baumwollhaares (elektronenoptisch 11 000:1).

gelegen ist (Fig. 7), häufig auch solche, die in der Mitte dünner und an den Randpartien dick erscheinen (Fig. 8 und 9). Man kann sie sich vorstellen als herausgebrochene Wandteile aus einem unregelmäßig zusammenhängenden Hohlraumsystem. Gut geordnete Kanäle scheinen nicht vorzuliegen, wohl aber ist damit zu rechnen, daß unter 100, vielleicht auf 10—20 mμ, geschätzt werden müssen. In einem solchen Hohlraumsystem ist die Ablagerung großer Silberkristallaggregate, wie sie Frey-Wyssling [1940[10]] schon bei 175facher Vergrößerung in der Ramiefaser gezeigt hat, sehr wohl möglich. Schneidet man die Baumwollfaser längs (Fig. 7—10), so kann man von den Scheidewänden rundliche oder langgestreckte Bruchstücke erhalten, die sehr dünn und stellenweise gut durchstrahlbar sind. Teils zeigen sich Splitter, deren größte Dicke zentral die kugeligen Räume miteinander anastomosieren, so daß sich ein durchgehendes Hohlraumsystem und die festen Anteile gegenseitig durchdringen. Fig. 10 zeigt ein Wandstück, von dem nach dem Faserinnern lamellenartige Fortsätze

[10]) A. Frey-Wyssling, Naturwiss. **28**, 335 (1940).

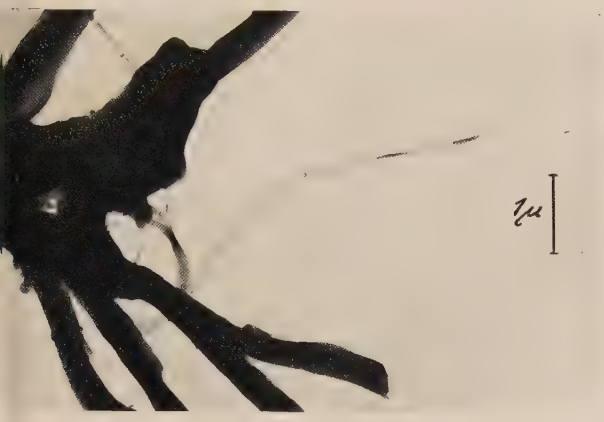


Fig. 11. 828/40: Auseinandergezupftes Stück von Naturseide (elektronenoptisch: 10 000:1).

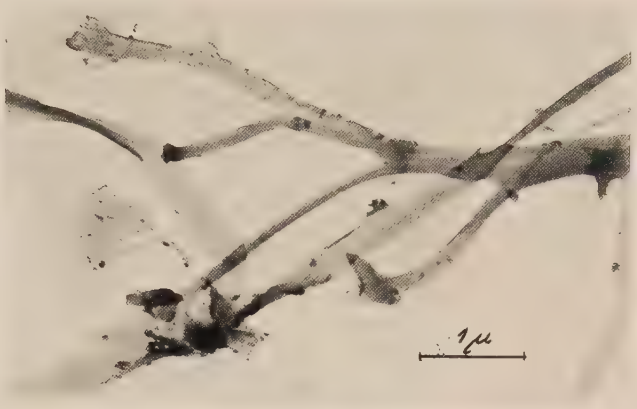


Fig. 12. 1784/40: Spaltstück von Naturseide (elektronenoptisch 14 000:1).

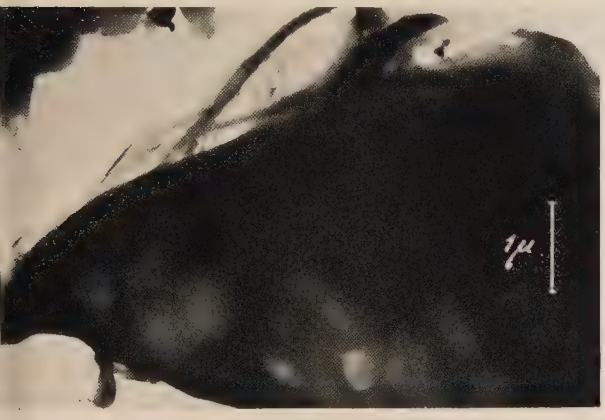


Fig. 13. 167/40: Spitze eines Schnitts durch Kunstseide (Fabrikat unbestimmt) (elektronenoptisch 12 000:1).

Fig. 14. 2441/40: Bruchstück aus der Markzone von Zellwolle (Duraflox, Thüringische Zellwolle A. G.) (elektronenoptisch 18 000:1).

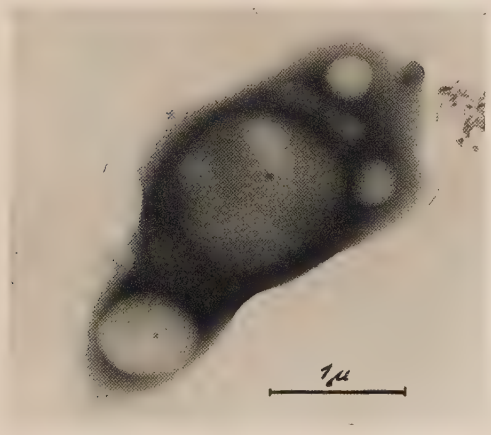


Fig. 15. 2470/40: Bruchstück aus der Markzone von Zellwolle (Lanusa, Thüringische Zellwolle A. G.) (elektronenoptisch 18 000:1).

ausgehen, in der Wandrichtung dagegen fibrilläre Fortsätze von nur 20 mμ Durchmesser. Diese rein mechanisch isolierten Mikrofibrillen sind feiner als die bis jetzt lichtoptisch durch Mazeration nachgewiesenen Elemente. Vermutlich stellen sie ebensowenig eine endgültige Spaltbarkeitsgrenze der Faser dar wie diese, da beide noch über der Micellgröße liegen. Deutlicher tritt eine fortgesetzte Spaltbarkeit bei Naturseide in Erscheinung (Fig. 11 und 12).

Betrachten wir die Bilder künstlicher Fasern (Fig. 13—20), so ist man in Anbetracht der ganz anderen Entstehungsbedingungen von der großen Ähnlichkeit des natürlichen Baumwollhaars und der synthetischen Faser überrascht. Auch hier ist Rinde und Mark deutlich zu unterscheiden. Man sieht auf Fig. 13 außerdem eine Aufspaltung der Rinde in Mikrofibrillen. Wie bei den Längsschnitten an der natürlichen Faser ist auch hier

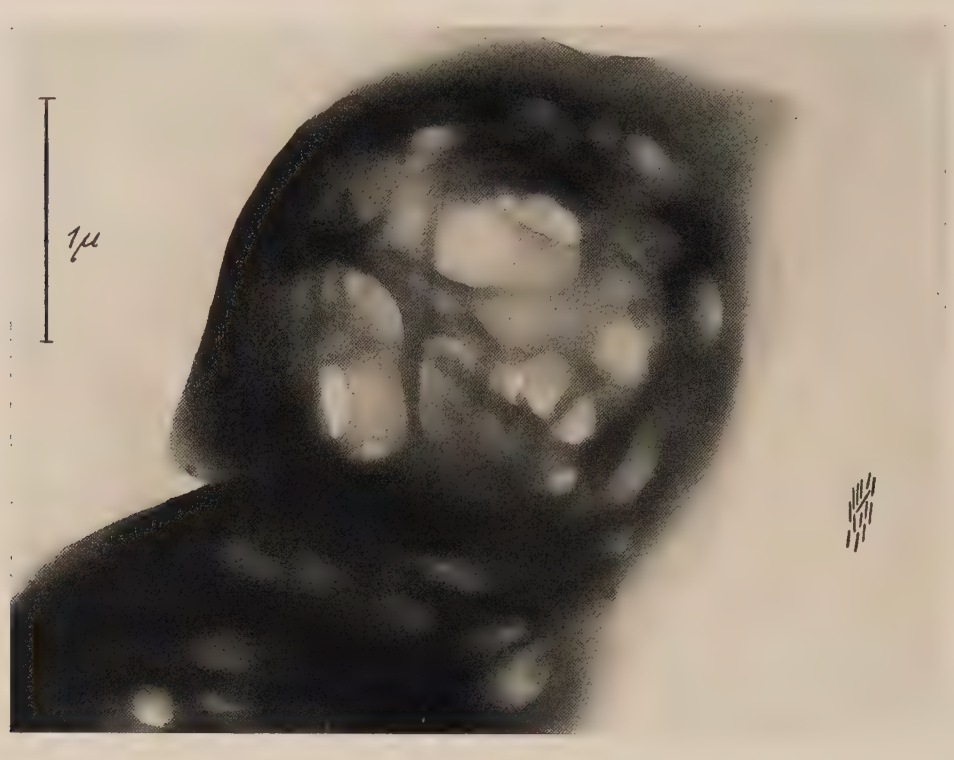


Fig. 16. 2447/40: Teilquerschnitt durch Zellwolle (Duraflox, Thüringische Zellwolle A. G.). Der Durchmesser des ganzen Zellwollfadens beträgt im Mittel 15 μ (elektronenoptisch 18 000:1; Abbildung 32 000:1).

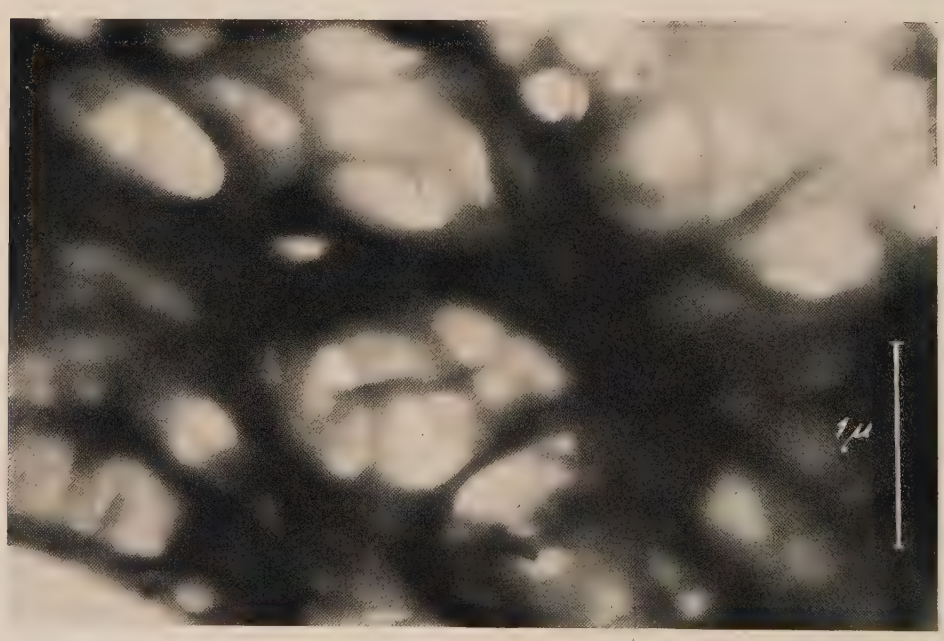


Fig. 17. 2450/40: Teilschnitt durch die gleiche Faser wie Fig. 15 (elektronenoptisch 18 000:1; Abbildung 27 000:1).

Fig. 18. 2451/40: Teilschnitt durch die gleiche Faser wie Fig. 15 (elektronenoptisch 18000:1; Abbildung 27000:1).

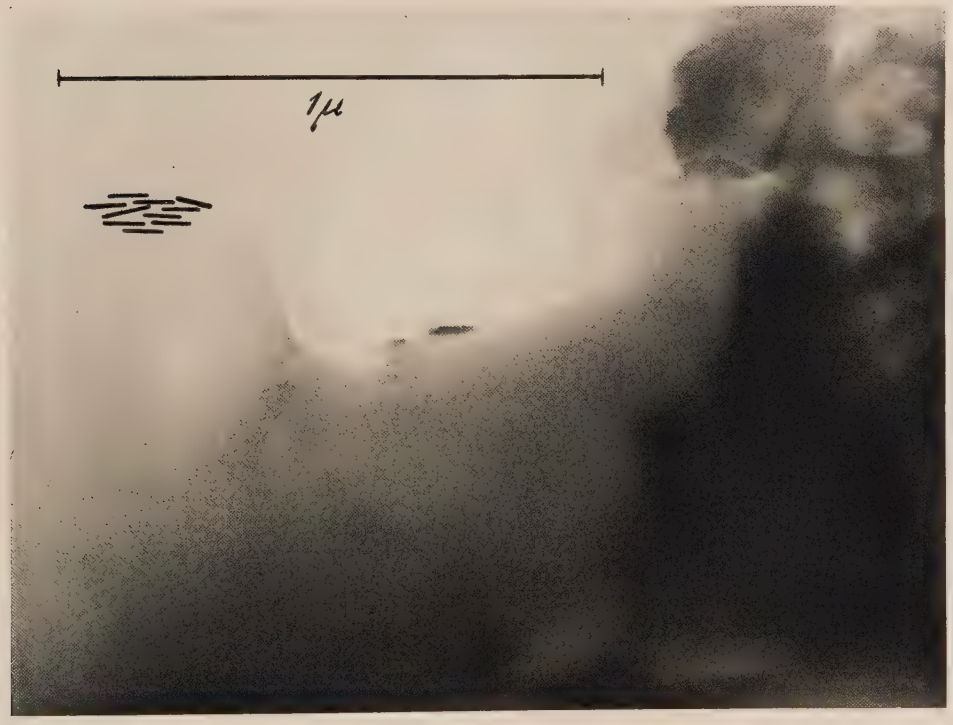


Fig. 19. 2469/40: Durch dünne Wandschicht sichtbares Loch im Objektträgerfilm (Lanusa) (elektronenoptisch 18000:1; Abbildung 72000:1).

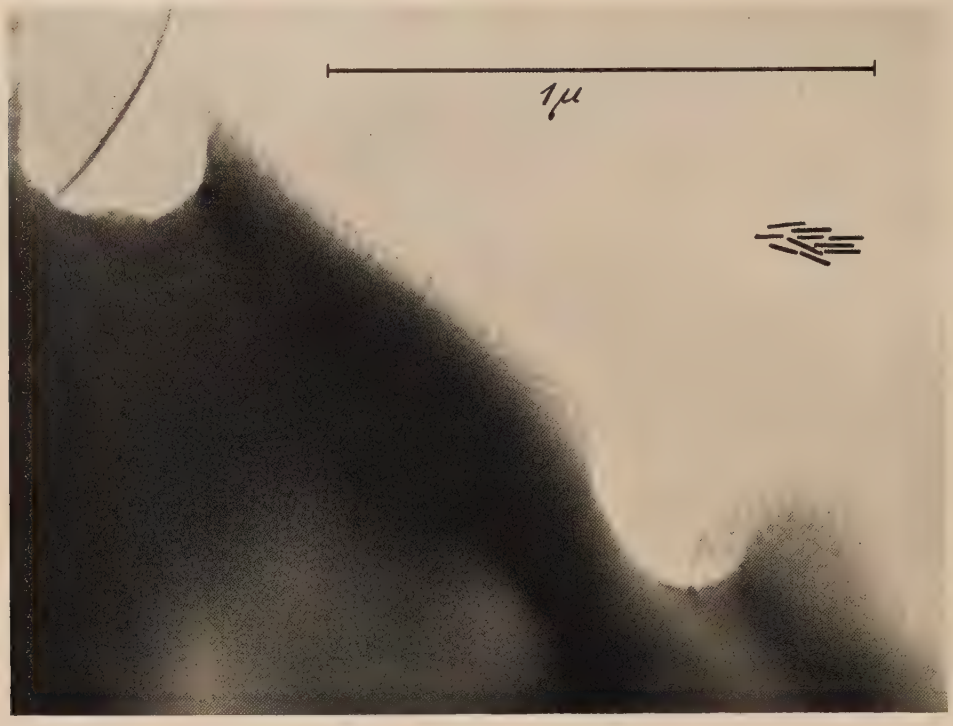


Fig. 20. 2437/40: Strukturelemente in der Größenordnung des Zellulosemicells (Duraflox) (elektronenoptisch 18000:1; Abbildung 72000:1).

die Isolierung von einzelnen Stücken aus der Markzone möglich (Fig. 14 und 15). Der Längsschnitt der künstlichen Faser zeigt kein vom Querschnitt wesentlich abweichendes Bild (vgl. Fig. 16 mit 17 und 18). Die Schnitte stellen nicht die ganze, etwa 15 μ dicke Faser dar, sondern nur einzelne Fibrillen von 3—4 μ Durchmesser, in welche die geschnittene Faser leicht zerfällt. In beiden Schnittrichtungen erkennt man ein blasiges Hohlraumsystem, in dem die einzelnen Hohlräume miteinander in Verbindung stehen. Es tritt kein auffallender Röhrenbau in Erscheinung, wohl aber sieht man in den Längsschnitten (Fig. 17 und 18) das Vorherrschen einer gewissen Richtung der festen Anteile (im Bild diagonal), die etwa mit der Faserrichtung verlaufen. An Hand stereoskopischer Aufnahmen soll der räumliche Aufbau demnächst genauer erörtert werden. Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zum Schema von Frey-Wyssling, welches allerdings für sehr viel kleinere Dimensionen aufgestellt ist, das Kanalsystem die rundlichen Räume einnimmt und die festen Stoffe die dazwischenliegenden Gebiete ausfüllen. Wahrscheinlich liegt dieser Erscheinung ein allgemeines Prinzip zugrunde, daß nämlich immer dort, wo sich Flüssigkeiten beim Faserwachstum oder auch bei der Ausfällung der künstlichen Faser befinden, infolge der Oberflächenspannung der Flüssigkeit konvexe Hohlraumbegrenzungen entstehen. Bei dem Bildungsprozeß würde somit eine Ausrichtung der Zellulosemoleküle in der Markzone zwar vorhanden, aber doch recht unvollkommen sein, und die sich in Tröpfchenform ausscheidenden Lösungsmittel würden ihrerseits nicht gezwungen sein, sich zwischen den Faserfibrillen streng in der Längsrichtung zu erstrecken, sondern sie würden umgekehrt die Festteile der Faser zwingen, sich in den zwischen den Tröpfchen freibleibenden Räumen relativ wenig geordnet abzulagern.

Auch in der Kunstfaser ist die Außenzone sehr dicht. Wir können, wie schon erwähnt, in diesen Teilen noch eine mikrofibrilläre Struktur nachweisen (Fig. 13). Offensichtlich sind die Zellulosemoleküle in den Außenzonen erheblich besser gerichtet. Zeichnen wir zu unseren Abbildungen in gleichem Maßstab einige Zellulosemicelle (Fig. 16, 19, 20), so fällt sofort auf, daß isolierte Bausteine dieser Größe in den dünnsten Teilen der Markzone nicht sichtbar sind. Allerdings sieht man auf den Originalaufnahmen, die bei relativ niedriger Vergrößerung hergestellt sind, um einen besseren Überblick über die Objekte zu gewähren, manchmal eine punktförmige

Das Adsorptionsmittel
für Gase und Dämpfe

Kieselgel

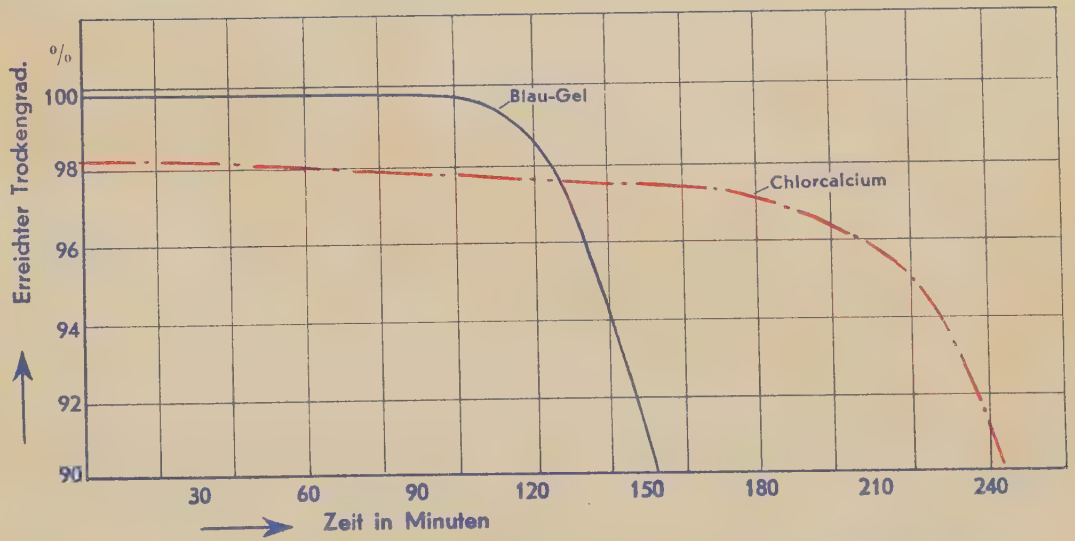
Das hochwirksame Trockenmittel
für Technik und Laboratorium.

Im Laboratorium:

als Füllmaterial für U-Röhren, Trockenpistolen, Exsikkatoren u.s.w.

1. handlicher und sauberer als Chlorcalcium, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure.
2. kein Zerfließen oder Zusammenbacken der Gelkörner.
3. Nach Sättigung mit Wasser beliebig oft regenerierbar (durch Erhitzen im Trockenschrank auf 180–200°).

Vergleichende Beladung von Kieselgel und Chlorcalcium.



Chlorcalcium:

Körniges Material, an feuchter Luft rasch zerfliessend und zusammenbackend.

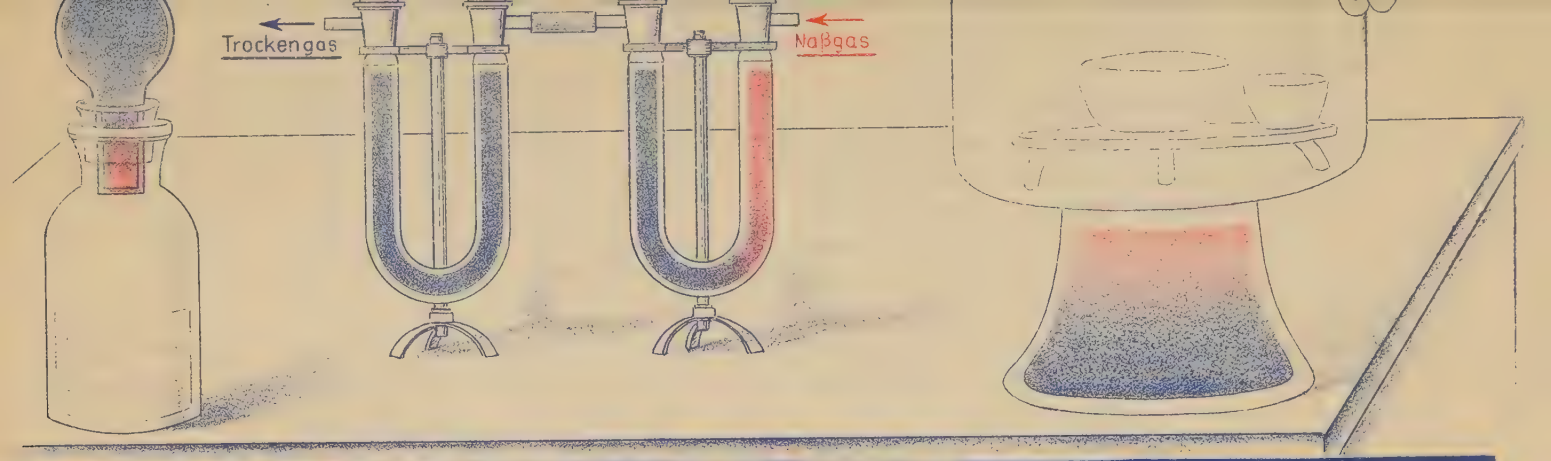
Kieselgel:

Glasklare, harte Körner, die auch im Zustande völliger Sättigung mit Wasser äusserlich vollkommen unverändert bleiben, also nicht erweichen oder zusammenbacken.

Mit zunehmender Wasserbeladung zerfliesst Chlorcalcium. Es bildet sich eine dickflüssige Lösung, die die Räume zwischen den Chlorcalciumstücken ausfüllt, die Körner kleben zusammen. Dadurch wird der Widerstand der Chlorcalciumsäule, d. h. der Druckverlust des Gases oder der Luft, erheblich gesteigert. Dieser Umstand hindert daran, das Chlorcalcium, das an sich bis zur Sättigung eine grössere Wassermenge aufzunehmen vermag als Kieselgel, restlos auszunutzen.	Die Wassermenge, die von Kieselgel **bis zur Sättigung** aufgenommen werden kann, beträgt bei einem Wassergehalt von 7 gr pro cbm Nassgas 22,5%, bei einem solchen von 17,5 gr pro cbm Nassgas 32,5% des Gelgewichtes (bei 20° C).
Feuchtes Chlorcalcium wirkt auf metallische, insbesondere eiserne Behälter stark korrodierend.	Kieselgel ist als reine Kieselsäure (SiO_2) völlig indifferent.
Chlorcalcium enthaltende Trockner müssen **nach jeder Wasserbeladung** entleert und neu beschickt werden. Die anfallenden Chlorcalciumlaugen bilden meist einen lästigen Ballast.	Kieselgel wird nach der Beladung durch Hindurchleiten eines Stromes erhitzter Luft wieder aktiviert oder im Trockenschrank bei ca. 180° C getrocknet.

GEBR. HERRMANN, KÖLN-BAYENTHAL

CÄSARSTRASSE 13 :: TELEFON 9 43 44



BLAU-GEL

Insbesondere für Laboratoriumsbedarf

in trocknem Zustande Blau, wasserbeladen Rot gefärbt, ermöglicht eine augenfällige Kontrolle der Beladung des Gels mit Wasser. „Feuchtigkeits-Jndikator"

GEBR. HERRMANN, KÖLN-BAYENTHAL 268

ABT. 2 : Chemische Fabrik

Struktur. Diese liegt jedoch nahe an der Korngröße der photographischen Schicht und erlaubt somit keine sichere Deutung mehr. Keilförmig auslaufende Schnittstücke, wie sie nicht selten unbeabsichtigt entstehen, oder freie Lamellenenden des Marksystems lassen, wenn sie über ein Loch im Objektträgerfilm zu liegen kommen, das Loch noch gut erkennen (Fig. 19). Das bedeutet, daß eine zusätzlich zu durchstrahlende Zelluloseschicht von etwa 10 mμ Dicke eine sichtbare Kontrasterhöhung gibt, und daß entsprechende Massendickendifferenzen im Schnitt selbst daher ebenfalls gut zu sehen sein müßten. Solche Differenzen sind deutlich dargestellt in Fig. 20. Hier liegen die sichtbaren Verdichtungen tatsächlich im micellaren Größenbereich, wenn ihnen auch die ausgesprochene Stäbchenform fehlt. Sie umschließen zum Teil recht deutlich ein Hohlraumsystem von ebenfalls micellarer Größe. Es muß aber betont werden, daß solche Inhomogenitäten nicht überall in durchstrahlbaren Bezirken nachweisbar sind. Vielleicht handelt es sich im vorliegenden Fall um eine Rißstelle, an der das micellare Gefüge auseinandergezogen und dadurch darstellbar wurde. Das Fehlen von deutlich sichtbaren Micellen an den durchsichtigen Kunstfaserbestandteilen (Fig. 16 und 19) und auch bei der Baumwollfaser (Fig. 9) kann entweder dahin gedeutet werden, daß diese Bereiche amorph sind, oder auch so, daß eine Kittsubstanz von der gleichen Dichte wie Zellulose das Micell so gleichmäßig umgibt, daß es in der Massenabbildung, die das übermikroskopische Bild gibt, nicht in Erscheinung tritt. Die besondere Kittsubstanz wäre aber nur für die natürliche Faser anzunehmen. Es erscheint daher ein amorpher Aufbau der Wände des Markbezirks wahrscheinlicher. Diese Frage wird durch Mazerationsverfahren weiter zu verfolgen sein. Sollte sich herausstellen, daß in den dünnsten Markwänden micellare Bausteine fehlen, so dürfte die von manchen Forschern vertretene Vorstellung, daß die künstliche Faser aus einer micellaren und nicht molekularen Lösung ausfällt, nicht mehr länger aufrecht zu erhalten sein.

Zusammenfassung.

Am Querschnitt von Baumwollhaaren und künstlichen Zellulosefasern lassen sich im Übermikroskop zwei Faseranteile gut unterscheiden: Erstens eine kompakte äußere Rindenschicht um die ganze Faser oder einzelne Fibrillen und zweitens eine lockere, von einem zum Teil lichtmikroskopisch nachweisbaren Hohlraumsystem durchzogene Markschicht.

Die Hohlräume in der Markschicht sind konvex und nicht konkav begrenzt, so daß in dieser Schicht weniger die festen Faserteile, als vielmehr die eingeschlossenen Flüssigkeiten die Form der Feinstruktur zu bestimmen scheinen.

Das Hohlraumsystem ist nicht ausgesprochen längs der Faserrichtung orientiert; durchgehende Hohlräume kommen jedoch dadurch zustande, daß angenähert kugelige Räume miteinander anastomosieren. An Hand stereoskopischer Aufnahmen soll der räumliche Aufbau demnächst genauer diskutiert werden.

Inhomogenitäten von micellarer Größe konnten im Fasergefüge in der Nähe eines dichten Faserbestandteils nachgewiesen werden, in der Regel sind jedoch Struktureinheiten, die dem Micell entsprechen würden, in den durchsichtigen Anteilen der Markschicht weder in Quer- noch in Längsschnitten gefunden worden. Wahrscheinlich kommt der micellare Aufbau vorwiegend den Rindenschichten zu.

Aus dem Dänischen Zucker-Forschungsinstitut, Kopenhagen.

Die Entwicklung und der jetzige Stand der Theorie der Filtration von Suspensionen.

Von A. Brieghel-Müller (Kopenhagen). (Eingegangen im August 1940)

Einleitung.

Die Filtration spielt als eine Grundoperation der chemischen Technik bereits seit langem eine hervorragende Rolle. Die Anwendungsgebiete der Filtrationsoperation sowie die benutzten Apparaturen sind heute sehr mannigfaltig, so daß eine einheitliche theoretische Behandlung des Filtrationsproblems kaum möglich erscheint. Vielmehr bedarf beinahe jede Filtrationsaufgabe einer besonderen Fragestellung unter Berücksichtigung des jeweiligen physikalisch-chemischen Verhaltens des Filtrationsobjektes. Bezüglich des Umfanges der Filtrationstechnik kommt noch hinzu, daß der Begriff Filtration als Unterabteilung der Trennungsverfahren nicht scharf abgegrenzt ist, sondern Übergänge zu anderen Operationen wie Zentrifugieren, Pressen und Dekantieren aufweist.

Eine Abgrenzung der hier zu behandelnden Operationen ist somit erforderlich. Als Filtration werden wir im folgenden die Beförderung einer fest-flüssigen Suspension durch eine poröse Zwischenwand unter Verwendung von Über- oder Unterdruck verstehen. Sowohl für die Praxis als für eine theoretische Behandlung wäre zu wünschen, daß die Trennung der festen von der flüssigen Phase vollständig erzielt würde. Eine solche Begrenzung ist aber nicht allgemein möglich, insbesondere nicht bei den kolloiden Suspensionen. Eine gesetzliche Deutung der Filtrationsergebnisse ist in solchen Fällen ziemlich aussichtslos, und die Filtrationsaufgabe muß als Einzelfall behandelt werden.

Die rationelle Erfassung des Filtrationsvorganges ist technisch aus zwei Ursachen erforderlich. Erstens um die in vielen Fällen schwerwiegenden Filtrationskosten herabzusetzen, und zweitens weil die Qualität der Erzeugung oft von einer sachgemäßen Ausführung der Filtration abhängen wird. Zuweilen kommt es auch in der Technik vor, daß eine Filtrationsuntersuchung aus dispersoidanalytischen Gründen notwendig wird, ohne daß der vorliegende Prozeß eine technische Filtration umfaßt.

Die Fragestellung der Filtrationstheorie ist eine doppelte. Erstens steht eine Frage rein quantitativer Art: Welche Beziehung besteht während des Filtrationsprozesses zwischen der Filtriergeschwindigkeit und dem Filtrationsdruck? Und zweitens muß die Frage nach der Qualität aufgeworfen werden: Welche Bedingungen lassen die gewünschten Anforderungen an Klarheit und einen eventuellen chemischen Reinigungseffekt erzielen?

Die letzte Frage gehört zum Spezialstudium der Filtration, muß aber für die Durchführung allgemeiner quantitativer Betrachtungen als gelöst angesehen werden, und zwar in dem Sinne, daß erstens ein stabiles System vorliegen muß und zweitens die feste Phase durch den Filtrationsprozeß restlos abgeschieden wird. Die bisherigen filtrationstheoretischen Ausführungen müssen sämtlich unter diesem Gesichtspunkt erfaßt werden.

Wenn diese Voraussetzungen erfüllt sind, ist die Theorie der Filtration grundsätzlich eine Theorie der Strömungsvorgänge durch Kapillaren, und als solche ist sie auch vom ersten Anfang an behandelt worden.

1. Untersuchungen über Durchlässigkeit.

Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet sind aus den Bedürfnissen der Wasserreinigung entstanden. Im Jahre 1856 hat Darcy das Gesetz von Hagen-Poiseuille auf die Wasserströmung durch körnige Schichten angewandt, indem er Proportionalität zwischen Durchflußgeschwindigkeit und Druckgefälle fand. Dieses wird durch die Formel

$$w = k \cdot J \qquad (1)$$

ausgedrückt. Hierin ist J das Druckgefälle und w die Durchflußgeschwindigkeit. Der Proportionalitätsfaktor k ist ein Ausdruck für die Durchlässigkeit der Filterschicht, während sein reziproker Wert als Filterwiderstand bezeichnet wird. Das Vorhandensein laminarer Strömungen ist also hierbei vorausgesetzt. Die spätere Forschung hat sich zum großen Teil mit der Gültigkeit dieser Voraussetzung beschäftigt. Abweichungen wurden besonders bei gröberen Materialien gefunden und durch empirische Formeln zum Ausdruck gebracht. Kröber (2) gibt die Abhängigkeit zwischen Gefälle und Durchfluß mit dem Druckexponenten $\frac{8+d}{8+2d}$ an, wo d den mittleren Korndurchmesser im Bereich von 0,5 bis 3,8 mm bedeutet. Forchheimer (3) stellt folgenden Ausdruck auf:

$$J = a \cdot w + b \cdot w^2,$$

wo a und b Konstanten sind. Wenn w und $b : a$ klein sind, verschwindet das letzte Glied. Durch solche Formeln wird einem eventuellen Einfluß der Turbulenz Rechnung getragen. Allerdings sind auch Befunde gemacht worden, welche eine mit Steigerung des Gefälles anwachsende Durchlässigkeit zeigen. Solche Abweichungen werden gewöhnlich durch die Annahme von Verdrängung oder Kompression anhaftender Luftblasen oder Erweiterung des aktiven Porenvolumens erklärt.

Kennzeichnend für die oben erwähnten Verhältnisse ist, daß von Anfang an durch eine recht große Schichtdicke filtriert wird und daß die Porenweite verhältnismäßig groß gewählt ist. Weil die entwickelten Formeln keine Rücksicht auf die allmähliche Verschlammung der Filter nehmen, sind sie für die Theorie der Filtration von nicht allzugroßem Belang. Sie wurden aber deswegen angeführt, um zu zeigen, daß die Anwendung des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes selbst auf diesem einfachen Gebiet nicht immer zutrifft.

Es ist in diesem Zusammenhange auffällig, daß die zur Bildung von kinetischer Energie verbrauchte Druckhöhe bisher bei den Filtrationstheoretikern nur wenig Beachtung gefunden hat. Dieser Druckverlust, welcher dem Korrektionsglied zur Hagen-Poiseuille-Formel von Hagenbach-Couette entspricht, ist von Hegelmann

(57) in die sinnfällige Form gebracht worden:

$$\Delta P_z = \Delta P : \left(1 + \frac{Re}{32} \cdot \frac{d}{l}\right).$$

Hier bedeutet ΔP_z den für die innere Reibung verbrauchten Druckanteil, ΔP ist der totale Filterüberdruck, Re die Reynolds'sche Zahl, d und l sind Durchmesser und Länge der Kapillare. Für die Anwendung auf Filtersysteme mit schlecht definierbarem Kapillarengefüge bestehen allerdings große Schwierigkeiten. Aber die Formel zeigt deutlich, daß selbst bei recht niedriger Reynolds'scher Zahl die Porenweite im Verhältnis zur Länge nur gering sein darf, wenn der dynamische Druckanteil vernachlässigt werden darf.

Für die oft diskutierten Durchflußverhältnisse bei Filterunterlagen wäre eine solche Überlegung besonders nützlich. So meint B. F. Ruth (55) aus seinen Versuchen schließen zu können, daß für derartige Strömungen eine besonders niedrige kritische Reynolds'sche Zahl von etwa 11 (statt 2300) bestehen sollte. Die Berechnung der Porenweite aus der kritischen Durchflußgeschwindigkeit unter Benutzung der gewöhnlichen Ziffer hätte zu einer Porenweite von 1,6 cm geführt, während die wahren Porenweiten nur $^1/_{200}$ davon betrugen. Es erscheint viel besser anzunehmen, daß die Versuche von Ruth tatsächlich laminar erfolgt sind, aber für den dynamischen Energieverlust hätten korrigiert werden sollen.

Den umgekehrten Weg ist Pendl (63) gegangen, indem er grundsätzlich turbulente Strömung voraussetzt. Wenn er aber seine Widerstandsziffern nach dem Ähnlichkeitsgesetz [siehe z. B. Blasius (7)] gegen die aus dem Porenvolumen bestimmten „verkürzten Reynoldsschen Zahlen auswertet, findet er dennoch annähernd laminare Strömung. Die kleinen Abweichungen sind wahrscheinlich sehr wohl aus Versuchsfehlern zu erklären.

Eine weitere Anwendung der Hagen-Poiseuilleschen Formel auf dem Gebiet der Flüssigkeitsströmung durch körnige Schichten ergibt sich aus dem Versuch, die Durchflußgeschwindigkeit in Beziehung zur Korngröße zu bringen. Wenn die Hagen-Poiseuille-Formel in folgende Gestalt gebracht wird:

$$w = \frac{\gamma}{32} \cdot \frac{d^2}{\eta} \cdot J, \qquad (2)$$

wo w die Durchflußgeschwindigkeit in m/sec, γ das spez. Gewicht in kg/cbm, d der Durchmesser in m, η die dynamische Viskosität (technisch) und J das Gefälle in m/m ist, so ist es ersichtlich, daß die Durchflußgeschwindigkeit der zweiten Potenz des Durchmessers proportional sein sollte. Es kann nun gezeigt werden, daß unter gewissen Voraussetzungen Proportionalität zwischen mittlerer Korngröße und Kapillardurchmesser besteht.

Im Einklang hiermit hat Seelheim (1) folgende Formel gegeben:

$$w = k \cdot d_m^2 \cdot J,$$

wo d_m die mittlere Korngröße darstellt. Die genaue Definition dieser Größe macht freilich Schwierigkeiten. Spätere Forscher haben in mehr oder weniger empirischer Weise noch das Porenvolumen mit in die Formel einbezogen. Es sei in dieser Beziehung auf die Darstellung von Siegel (45) verwiesen.

In rationellerer Weise ist auf dem Gebiete der Membranfilter das Verhältnis zwischen Durchfluß, Porenweite und Porenvolumen (bzw. Porenzahl) von Bjerrum und Manegold (34) behandelt worden. Auf obige Verhältnisse überführt, würden die Ausführungen sich etwa so gestalten:

Für ein Idealfilter mit der Filterfläche F und der Porenzahl z (die Poren sind als gleichförmige Kapillaren vom Durchmesser d senkrecht zur Filterfläche gedacht) gilt:

$$\varepsilon \cdot F = z \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2, \qquad (3)$$

wo ε das prozentuale Porenvolumen bedeutet. Die Durchflußgeschwindigkeit, auf die Filterfläche F gerechnet, wird $\varepsilon \cdot w = v$.

Aus Formel (2) und (3) erhält man:

$$v = \frac{\varepsilon \cdot d^2 \cdot \gamma \cdot J}{32\,\eta} = \frac{\varepsilon^2 \cdot F \cdot \gamma \cdot J}{8\,\pi\, z\, \eta}. \qquad (4)$$

Bei Annahme räumlich gleichförmiger Orientierung der Porenrichtungen errechnet sich die Durchflußgeschwindigkeit zu $^1/_3$ der oben angeführten.

Die Formel (4) sagt aus, daß die Durchflußgeschwindigkeit bei konstantem Porenvolumen proportional dem Porenquerschnitt oder umgekehrt proportional der Porenzahl ist.

Die bisher aufgeführten Gesichtspunkte der Filtrationstheorie sind zwar von fundamentaler Bedeutung, gestatten aber nur einen Überblick über ganz einfache Fälle. Schon auf dem Gebiete der Sandfilter ist die empirische Behandlungsweise vorherrschend. Dazu kommt, daß eine theoretische Deutung der Verstopfungsgeschwindigkeit bei solchen Filtern überhaupt nicht versucht worden ist. Die Ursachen dieser wenig befriedigenden Sachlage gehen bereits aus den vorstehenden Erörterungen hervor. Zu den Schwierigkeiten der theoretischen Behandlung soll noch folgendes bemerkt werden: Die Annahme laminarer Strömung in den Kapillaren bedeutet, daß in den Einzelkapillaren eine paraboloidische Geschwindigkeitsverteilung besteht. Die an der

Strömung sich nicht beteiligende Wandschicht würde demnach als unendlich dünn bezeichnet werden müssen. Dies ist aber mit Rücksicht auf die Kapillarkräfte nicht sehr wahrscheinlich. Vielmehr erscheint die Annahme einer Wandschicht von endlicher, von Durchflußgeschwindigkeit und Oberflächenspannung abhängiger Dicke als berechtigt.

In dieser Beziehung ist die Arbeit von Bain und Wiggle (8) zu nennen. Diese Forscher haben die Menge des kapillargebundenen Wassers bei Sandschichten durch Vakuumfiltration und Zentrifugierung untersucht. Bei der Filtration wurde die zurückbleibende Wassermenge umgekehrt proportional, bei der Zentrifugierung unabhängig von der Korngröße gefunden. Besonders die nach der Zentrifugierung zurückbleibende Wassermenge dürfte für die Beurteilung der Dicke der ruhenden Wandschicht in Betracht kommen.

Auf dem Gebiet der Bodenkunde haben solche Betrachtungen eine große Bedeutung erlangt, z. B. in der Durchlässigkeitsformel von Zunker (37). Diese Formel stellt eine Erweiterung der Formel von Darcy dar, indem der Darcy'sche Koeffizient in seiner Beziehung zur Viskosität η, zur spez. Oberfläche u und zum Porenvolumen p ausgedrückt wird. Weiter berücksichtigt Zunker aber das aus der Hygroskopizität abgeleitete, sogenannte spannungsfreie Porenvolumen p_0, so daß folgender Ausdruck für den Darcy'schen Koeffizienten erhalten wird:

$$k = \frac{\mu}{\eta \cdot u^2} \cdot \frac{p_0}{1-p}. \qquad (5)$$

p_0 stellt den von den Hydratationshüllen eingenommenen Anteil des Totalvolumens dar. μ ist ein die Kornform berücksichtigender Koeffizient.

Der Einfluß der Oberflächenspannung ist von Bozza und Secchi (38) nachgewiesen worden. Die Versuche wurden mit wässerigen $CaCl_2$-Lösungen sowohl als auch mit organischen Flüssigkeiten mit Quarz und Galena als Filtermaterialien unter Berücksichtigung der jeweiligen Viskosität ausgeführt. Wider Erwarten erwies sich eine hohe Oberflächenspannung als günstig für die Durchflußgeschwindigkeit. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Oberflächenspannung gegen Luft in diesem Fall nicht ausschlaggebend sein kann, sondern die unbekannte Oberflächenspannung gegen die feste Phase.

Weiterhin ist zuweilen mit einem elektroosmotischen Gegendruck P_1 zu rechnen, wie dies von Bull (46) durch die Formel

$$P : P_1 = \frac{\eta \cdot K \cdot r^2}{8\mu^2} + 1$$

zum Ausdruck gebracht worden ist. Hier ist K die elektrische Leitfähigkeit, r der Radius der Kapillaren und μ das Dipolmoment der elektrischen Doppelschicht, welches mit dem elektrokinetischen Potential durch die Formel $\zeta = \frac{4\pi\mu}{\varepsilon}$, wo ε die Dielektrizitätskonstante bedeutet, verbunden ist. Der Einfluß wird bei einem Kapillarradius von unter 1 μ und kleiner Leitfähigkeit nicht unbedeutend werden können.

Genannt sei ferner der sogenannte Filtereffekt, der in einer mit der Zeit abnehmenden Durchlässigkeit bei der Filtration scheinbar suspensionsfreier Flüssigkeiten besteht. Dieser Vorgang wurde eingehend von Simon und Neth (33) besprochen, ohne daß eine eindeutige Erklärung möglich war. Später hat Mehner (64) die Erklärungsmöglichkeit durch Gasausscheidung mathematisch bewiesen. Auf der anderen Seite hat Ruth (55) eine hinreichende Erklärung in mikroskopischen Verunreinigungen gefunden.

2. Untersuchungen über Filtration mit zunehmendem Filterwiderstand.

Es ist zu erwarten, daß die Schwierigkeiten für eine rationelle Erfassung hier noch größer sein werden. Die beinahe zwanzigjährige Entwicklung der Theorie der Schlammfiltration hat indessen eine ziemliche Beherrschung vieler dieser Vorgänge erreicht. Die Ursache hierfür ist, daß die Strömungsverhältnisse bei der Kuchenbildung wegen der durchweg recht kleinen Kapillardurchmesser viel eher dem Poiseuille-Gesetz in seiner einfachen Form gehorchen, als dies bei Strömung durch körnige Schichten der Fall ist. Jedenfalls ist die Annahme laminarer Strömung bisher fast ausnahmslos gemacht und experimentell bestätigt worden.

Der erste Beitrag zur Diskussion ist Hatschek (5) zu verdanken. Er hat das gegenseitige Verhältnis der Porenvolumina im Kuchen und Filtertuch untersucht. Bei $BaSO_4$, $CaCO_3$ und $MgCO_3$ wurde das Porenvolumen unabhängig vom Filterdruck gefunden. Infolge des Eindringens der Schlammpartikeln in die Poren der Unterlage wird am Anfang der Filtration eine besonders große Abnahme der Durchlässigkeit erhalten. Auf die Bedeutung der von der Durchflußgeschwindigkeit abhängigen stromlinienartigen Orientierung der Schlammpartikeln wurde aufmerksam gemacht. Der Durchfluß durch die Filterunterlage allein wurde bei kleinem Druck proportional mit p^1, bei höherem Druck proportional mit $p^{1/2}$ gefunden. Hatschek hat eine mathematische Behandlung, weil scheinbar aussichtslos, unterlassen.

Almy und Lewis (6) (1912) haben durch die empirische Formel:

$$R = K \cdot \frac{P^m}{V^n} \qquad (6)$$

ihre Versuchsresultate darzustellen versucht. Hier ist R die Durchflußgeschwindigkeit, P der Filterdruck und V das Filtratvolumen. R wurde durch graphische Auswertung der Zeit-Volumen-Kurve bestimmt, indem bei jedem Versuch der Filterdruck konstant gehalten wurde. Durch logarithmische Analyse der Beziehungen R, V (P konst.) und R, P (V konst.) ließen sich die Koeffizienten m, n und K bestimmen. Diese Formel wurde grundlegend für die weitere Entwicklung der Theorie bis vor wenigen Jahren. Für $V = 0$ wird R unendlich. Der Anfangswiderstand im Filtertuch muß also vernachlässigt werden können. Eine Erweiterung für die vielen Fälle, wo dies nicht statthaft ist, könnte eingeführt werden, wenn V^n durch $a + bV^n$ ersetzt wird; dies ist aber nicht geschehen. Die für die logarithmische Analyse sehr bequeme Form der Lewis-Gleichung würde zwar beeinträchtigt werden; allerdings hat es sich später erwiesen, daß die Versuchsgenauigkeit den Anforderungen der logarithmischen Analyse im allgemeinen nicht entsprach. Auf eine andere Auswertungsmethode der Versuchsergebnisse von Almy und Lewis soll später zurückgekommen werden (S. 291).

Später hat Sperry (9) die Theorie für nichtzusammendrückbare Schlämme durch Einführung des Begriffes spezifischer Widerstand auf eine Weise gestaltet, die für den heutigen Stand der Forschung von wesentlich größerer Bedeutung geworden ist. Der Begriff spez. Widerstand ist in Analogie mit dem Ohm'schen Gesetz aufzufassen und ist durch Darcy's Vereinfachung des Hagen-Poiseuille-Gesetzes definiert, wenn an Stelle der Durchlässigkeitsziffer k ihr reziproker Wert eingesetzt wird. Der Filterwiderstand wird demnach durch die Formel:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{P}{R \cdot t + R_m} \qquad (7)$$

definiert, wo t die Kuchendicke, $R \cdot t$ und R_m die Widerstände von Kuchen und Filtertuch, Q das Filtratvolumen, P der Filterdruck und T die Zeit bedeuten. t ist mit Q durch die Gleichung $t = \frac{{}^0/_0 \cdot Q}{K}$ verbunden, wo ${}^0/_0$ der Feststoffgehalt und K ein Koeffizient ist. Durch Integration zwischen 0 und T bekommt man aus (7) den Ausdruck:

$$T = \frac{R \cdot {}^0/_0 \cdot Q^2}{2PK} + \frac{R_m \cdot Q}{P}, \qquad (8)$$

der eine parabolische Beziehung zwischen T und Q erkennen läßt. Durch zwei zusammengehörige Werte von T und Q lassen sich $\frac{R \cdot {}^0/_0}{2K}$ und R_m berechnen, wobei — wie Sperry richtig gesehen hat — der Nullpunkt der Filtrationsberechnung willkürlich gewählt werden kann. Natürlich wird sich dann R_m auf den gewählten Nullpunkt beziehen. Für konstanten Durchfluß ergibt die Formel (7):

$$P = M \cdot \left(\frac{R \cdot {}^0/_0}{K} \cdot Q + R_m \right), \qquad (9)$$

wo M der konstante Durchflußwert ist. Der Druck steigt also linear mit der Zeit (oder Filtratmenge). Eine völlige Unzusammendrückbarkeit ist aber niemals zu erwarten. Später setzt Sperry (10) $R = k \cdot P^n$, wo n durch logarithmische Analyse der bei konstantem Druck gefundenen R-Werte ermittelt werden kann. Sperry hat weiterhin gezeigt, daß die Versuche wegen Sedimentation nicht immer zu konstanten Werten von $\frac{R \cdot {}^0/_0}{2K}$ führen, und hat deswegen die Anwendung von zwei waagerechten Filterflächen mit jeweils positiver und negativer Sedimentation empfohlen.

Vielleicht wegen des Nichtzutreffens der Voraussetzung über Unkomprimierbarkeit des Schlammes haben sich die Betrachtungen von Sperry erst in den letzten 5 Jahren durchsetzen können, was im Interesse der rationellen Auffassung des Filtrationsvorganges sehr bedauerlich ist.

1920 hat Wright (11) in einer interessanten, aber rein beschreibenden Artikelserie die Verhältnisse bei der Filtration besprochen. Er hat u. a. gefunden, daß bei einem gewissen kritischen Filterdruck eine Erhöhung der Filtriergeschwindigkeit ausbleibt, diese vielmehr bei weiterer Steigerung des Druckes eine Erniedrigung aufweist. Dies würde bedeuten, daß m in dem Ausdruck (6) von Almy und Lewis nicht konstant sein kann, sondern mit ansteigendem Druck einen Gang nach negativen Werten besitzen muß. Leider sind die Einzelheiten dieser Beobachtung nicht näher beschrieben worden, und andererseits hat nach Almy und Lewis ein so komprimierbarer Schlamm wie $Cr(OH)_3$ dies Verhalten selbst bei recht hohem Druck nicht gezeigt. Am wahrscheinlichsten wird ein solches Verhalten nach Bloch (39) bei blättrigem Partikelgefüge.

Baker (12) hat Zuckersäfte mit Kieselgur in einer Sweetlandpresse filtriert und seine Resultate nach der Formel von Almy und Lewis ausgewertet. Bei konstantem Druck wurde gefunden, daß die Volumen-Zeit-Werte am besten durch die

integrierte Form von Gleichung (6), wo $R = \frac{dV}{d\Theta}$,:

$$V\,n+1 = (n+1)\cdot K\cdot A^2\cdot Pm\cdot\Theta \qquad (10)$$

mit $n = 1$ wiedergegeben werden konnten[1]). Bei Versuchen mit konstantem Durchfluß wurde durch logarithmische Auswertung unter der Annahme $n = 1$ der völlig unwahrscheinliche Wert $m =$ ca. 2 gefunden, während selbst bei völlig unzusammendrückbarem Schlamm m den Wert 1 nicht übersteigen sollte. Es ist interessant, daß Baker, um dieses Verhalten zu erklären, hier zum ersten Male den später zu besprechenden „scouring-effect" heranzieht, und zwar im negativen Sinne, so daß eine Porenerweiterung durch den erhöhten Druck derart hervorgebracht werden soll, daß kleine Partikeln aus den engeren in die weiteren Poren getrieben werden.

In späteren Arbeiten von Waterman und v. Gilse (19) und Waterman und Dauvillier (29) wurde die Formel von Baker zur Auswertung der Versuchsergebnisse benutzt. Interessant ist hierbei, daß der Einfluß der Filterunterlage dadurch eliminiert wurde, daß mehrere Versuche mit verschiedener Feststoffkonzentration ausgeführt wurden. Die Durchflußzeiten für die Suspension allein konnten dann durch Differenzbildung ermittelt werden[2]). Die für m und n gefundenen Werte sind jedoch wiederum recht unwahrscheinlich, und die Stoffkonstante K scheint die Verfasser nicht interessiert zu haben.

Im Jahre 1923 hat Lewis (17) eine Erweiterung und Umgestaltung seiner ursprünglichen Gleichung (6) gebracht. Der Begriff spez. Widerstand ist jetzt aufgenommen worden, aber für die Berechnung wird vom Widerstand der Filterunterlage abgesehen. Für den allgemeinen Fall werden nach Lewis zwei Faktoren den spez. Widerstand beeinflussen: die Zusammendrückbarkeit, die wie bei Sperry als $R = r'\cdot P^c$ ausgedrückt wird, und dann der früher erwähnte „scouring-effect", der aber hier als eine Verengerung der Porenweite aufgefaßt wird, indem durch Steigerung der Durchflußgeschwindigkeit ein Transport von kleineren Teilchen zum Filtertuch hin stattfinden soll. Die Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit wird ebenfalls als Potenzfunktion angenommen, so daß sich schließlich folgender Ausdruck für den gesamten Widerstand ergibt:

$$R = \frac{r'\cdot Pc\cdot\int\left(\frac{dV}{d\Theta}\right)^s dV}{A\,2+s}. \qquad (11)$$

Durch Einsetzen in die Formel $\frac{dV}{d\Theta} = \frac{P}{R}$ und Integration für die Fälle P bzw. $\frac{dV}{d\Theta} =$ konst. werden Ausdrücke erhalten, die vereinfacht geschrieben werden können als

$$V = k\cdot P\,1\text{—}c \quad \text{(konst. Durchfluß)} \qquad (12)$$

und

$$V\,2+s = k'\cdot\Theta\,1+s \quad \text{(konst. Druck)} \qquad (13)$$

Im Vergleich mit der integrierten Form der ursprünglichen Gleichung von Almy und Lewis:

$$Vn = k\cdot Pm \quad \text{(konst. Durchfluß)}$$
oder: $$V = k_1\cdot Pm_1 \quad \text{(konst. Durchfluß)}$$
$$Vn+1 = k'\cdot\Theta \quad \text{(konst. Druck)}$$

geht hervor, daß durch die neue Formulierung keine funktionelle Änderung eingeführt worden ist. Für die Bestimmung der Konstanten c und s in (12) und (13) braucht man nur je einen Versuch bei konstantem Durchfluß und konstantem Druck anzustellen, und gegenüber der älteren Formulierung ist die Ermittlung der Durchflußgeschwindigkeit aus den V-Θ-Kurven nicht mehr erforderlich. Allerdings ist die Genauigkeit der Bestimmung sehr gering, wie die Arbeit von Donald und Hunnemann (16) zeigt. Auch die späteren Arbeiten von Weber und Hershey (25) wie diejenige von Jewett und Montonna (31) zeigen die geringe Anwendungsmöglichkeit der Lewisschen Formel, teils wegen der Notwendigkeit, die Resultate am Anfang der Filtration zu verwerfen, teils wegen der Ungenauigkeit der logarithmischen Methode. Dazu kommt noch, daß es kaum möglich ist, einen physikalischen Sinn für die nach der empirischen Methode gefundenen Konstanten zu finden.

Ausgehend von der Gleichung (7) von Sperry haben Hinchley, Ure und Clarke (22, 23) ein graphisches Verfahren angedeutet, welches der logarithmischen Analyse von Lewis weit überlegen ist. Die Formel von Sperry kann geschrieben werden:

$$R\cdot t + Rm = P\cdot\frac{dT}{dQ} \quad \text{und} \quad t = \frac{\%\cdot Q}{K}. \qquad (14)$$

Wenn $\frac{dT}{dQ}$ als Ordinate gegen Q aufgeführt wird, muß man eine Gerade erhalten mit der

[1]) Die Einführung des Filterareals A geschieht derart, daß Volumen und Durchflußgeschwindigkeit zur Umrechnung auf die Filterfläche 1 beide mit A dividiert werden. Der Flächenexponent 2 setzt allerdings schon voraus, daß $n = 1$, weil sonst die Integration $A\,n+1$ geben muß. Anm. des Verf.

[2]) Die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise ist allerdings nicht aus der Formel von Baker ersichtlich, geht aber aus der Formel (8) von Sperry deutlich hervor, indem diese Formel eben besagt, daß die Filtrationszeit als Summe der Zeit, die ohne Filterunterlage nötig wäre, und des Zeitaufwandes für die Filtration der suspensionsfreien Flüssigkeit durch die Filterunterlage aufzufassen ist. Anm. des Verf.

Neigung $R \cdot {}^0/_0 : (KP)$. Deren Schnittpunkt mit der Y-Achse liefert die Größe $\frac{R_m}{P}$. Aus dem Diagramm wird für jedes Stadium der Filtration der entsprechende Filterwiderstand ersichtlich. Die Werte von $\frac{dT}{dQ}$ sind nach den Verfassern graphisch aus der Q-T-Kurve zu entnehmen, was allerdings nicht sehr genaue Resultate ergeben wird. Als Grundlage für eine rationelle Erfassung des Filtrationsproblems ist aber die Betrachtungsweise der Verfasser ausschlaggebend gewesen.

Die bisher erwähnten Möglichkeiten der Filtrationsanalyse sind von Underwood (26) eingehend mathematisch untersucht worden. In seiner ersten Arbeit ist Underwood von den Beobachtungen von Hinchley, Ure und Clarke über die Strömungsverhältnisse bei verschiedenen Filterunterlagen ausgegangen, wobei die Durchflußgeschwindigkeit nicht wie nach Sperry proportional p^1, sondern entweder durch p^2 oder $p^{1/2}$ bestimmt werden soll. Underwood hat deshalb die Formel von Sperry für den allgemeinen Fall berechnet:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{p_1{}^m}{R_m} = \frac{p_2}{R \cdot t}, \quad \text{wo } p_1 + p_2 = P. \qquad (15)$$

Spezialfälle sind: 1. $m = 1$ (Sperry), 2. $m = 2$, 3. $m = 0{,}5$. Die Ausdrücke sind für den praktischen Gebrauch zu kompliziert, haben aber zu folgenden wichtigen Betrachtungen geführt: In der Formel (8) von Sperry ist der zweite Differentialquotient $\frac{d^2T}{dQ^2} = \frac{R \cdot {}^0/_0}{PK}$ konstant, und die Neigung der $\frac{dT}{dQ}$-Q-Kurve ist als Maß des spez. Widerstandes des Schlammes anzusehen. Wenn $m \gtrless 1$, wird $\frac{d^2T}{dQ^2}$ mit Q variieren, und zwar zeigen die Berechnungen von Underwood, daß in den Fällen 2. und 3. die anfänglichen Werte doppelt bzw. halb so groß sein werden, um sich dann im Laufe der Filtration dem oben erwähnten Wert zu nähern. Die entsprechenden $\frac{dT}{dQ}$-Q-Kurven werden also konkav, bzw. konvex gegen die Abszissenachse verlaufen. Die theoretisch sehr interessanten mathematischen Einzelheiten müssen hier übergangen werden, weil die Voraussage über die Kurvenform die Bestimmung von m voraussetzt, eine Bestimmung, die praktisch wohl nicht durchführbar ist. Dies wird klar, wenn man die Auswertung der Ergebnisse von Almy und Lewis durch Underwood betrachtet.

In erster Linie wird eine Übereinstimmung mit Sperry's Formel (8) durch graphische Analyse der Funktion:

$$\frac{T}{Q} = \frac{R \cdot {}^0/_0 \cdot Q}{2PK} + \frac{R_m}{P} \qquad (16)$$

bewiesen, indem hierbei gerade Linien gefunden wurden. Durch Extrapolation wird dann $\frac{R_m}{P}$ gefunden und ergibt sich annähernd proportional mit $P^{0{,}5}$, was natürlich widersprechend ist, weil eben für diesen Fall konvexe Kurvenform vorausgesagt wurde.

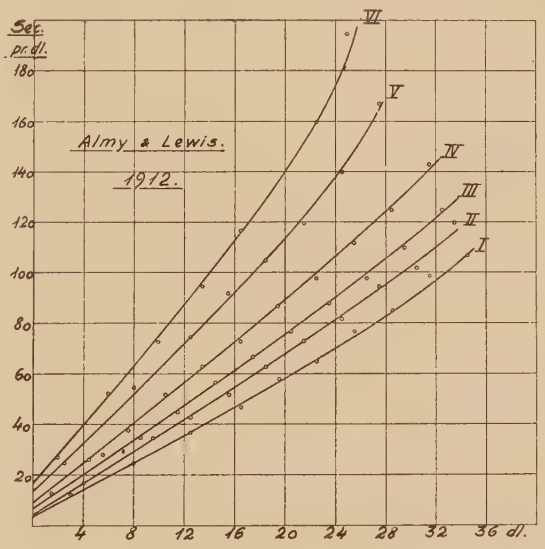


Fig. 1

Eine viel genauere Analyse gestattet die Funktion $\frac{\Delta T}{\Delta Q}$, die in Fig. 1 aufgeführt ist. Die Kurven sind hier nach oben gekrümmt, und die Extrapolation liefert Werte von $\frac{\Delta T}{\Delta Q}$, die — wie in Tabelle I gezeigt ist — mit $\sqrt{P}$ umgekehrt proportional sind. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß nur diese Art der Analyse im Verlauf der experimentellen Arbeiten des Verfassers benutzt worden ist. Die Übereinstimmung der Werte untereinander ist eine viel bessere als bei Underwood. Jedoch müßte, wenn die Kurvenform als Beweis für das Nichtzutreffen des Hagen-Poiseuille-Gesetzes am Anfang der Filtration dienen soll, die stärkste Krümmung hier liegen. Dies ist aber nicht der Fall, weshalb die Krümmung anderen Ursachen zuzuschreiben ist. Es ist wahrscheinlich, daß die besonders starke Widerstandserhöhung bei höheren Filtrationsvolumina nicht nur scheinbar ist.

Wie zu erwarten ist, ist in diesem Fall [$Cr(OH)_3$] die Auffassung vom Einfluß der Filterunterlage weniger von Belang. Underwood findet als Ausdruck für den spez. Widerstand des Schlammes die Größe $0{,}185 \cdot P^{0{,}72}$, während die letztgenannte Art der Analyse die Größe $0{,}15 \cdot P^{0{,}75}$ ergibt. Auch hier ist bessere Übereinstimmung vorhanden als nach Underwood.

Tabelle I. Filtrierversuche von Almy und Lewis (für $Q = 16\,dl$ berechnet).

Kurve Nr.	P	$\frac{\Delta T_0}{\Delta Q}$	$\frac{R \cdot {}^0/_0}{K}$	$\frac{\Delta T_0}{\Delta Q} \cdot \sqrt{P}$		$0{,}15 \cdot P^{0{,}75}$	$0{,}185 \cdot P^{0{,}72}$
				Verf.	Underwood	Verf.	Underwood
VI	5	0,17	0,52	0,38	0,53	0,50	0,59
V	10	0,14	0,83	0,44	0,67	0,84	0,97
IV	25	0,10	1,6	0,50	0,63	1,68	1,88
III	50	0,07	2,8	0,50	0,51	2,86	3,07
II	75	0,05	3,8	0,43	0,52	3,84	4,15
I	100	0,04	4,5	0,40	0,40	4,7	5,1

Bei Filtration mit konstantem Durchfluß gehen die Gleichungen (15) Underwood's in die einfache Form $P = C_1 + C_2 \cdot R \cdot Q$ über, oder bei komprimierbarem Schlamm:

$$P = C_1 + C_2 \cdot f(P) \cdot Q. \qquad (16)$$

C_1 läßt sich durch Extrapolation der P-Q-Kurve bestimmen, wonach die graphische Auswertung von $\frac{P - C_1}{Q} = f(P)$ gegen P Aufklärung über die Art der Funktion geben wird. In dieser Art hat Underwood die Versuche von Donald und Hunnemann ausgewertet und einen linearen Zusammenhang zwischen Druck und spez. Widerstand gefunden. Es ist nicht zu leugnen, daß diese Darstellung des Verhaltens der Unterlage bei steigendem Druck kaum zutreffen wird. Es ist nicht wahrscheinlich, daß unter diesen Bedingungen der Widerstand der Unterlage nur von dem relativ geringen, konstanten Druckfall im Filtertuch und nicht vom totalen Filterdruck abhängen wird.

In einer späteren Arbeit (40, 44) macht Underwood darauf aufmerksam, daß es bei komprimierbaren Schlämmen nur dann erlaubt ist, R in der Sperry-Formel (8) durch $k \cdot P^n$ zu ersetzen, wenn angenommen wird, daß die Schlammpartikeln bei Ablagerung auf der Filterfläche sofort den vollen Filterdruck P erhalten und daß das Zusammendrücken unelastisch verläuft. Sonst hätte man $R = k \cdot p_2{}^n$ setzen müssen, was nur unter beschränkenden Annahmen zu Gleichungen derselben Form führen würde.

Mit Rücksicht auf die Gleichung von Lewis bemerkt Underwood, daß der Begriff „scouring-effect", wenn ein solcher Vorgang überhaupt existiert, falsch formuliert worden ist. Eine Verschiebung der kleineren gegen die größeren Partikeln kann nicht von der Durchflußgeschwindigkeit auf der gesamten Filterfläche, sondern nur von der absoluten Durchflußgeschwindigkeit in den Kapillaren abhängen. Übrigens meint er, daß die Notwendigkeit dieser Begriffsbestimmung vielleicht nicht bestehen würde, wenn in der Lewis-Formel Rücksicht auf den Widerstand des Filtertuches genommen wäre. Jedenfalls fehlt bis jetzt ein Beweis für das Vorhandensein dieses Effektes.

Da der Verfasser in seinen Versuchen Beispiele gefunden hat, welche doch einen „scouring-effect" wahrscheinlich machen, soll an dieser Stelle gleich eine andere Formulierung versucht werden.

Wie früher bemerkt, muß der Differentialquotient $\frac{d^2\Theta}{dV^2}$ bei konstantem Druck als natürlicher Ausdruck für die Filtrationsfähigkeit der Flüssigkeit angesehen werden. Versuche des Verfassers haben gezeigt, daß diese Größe in einigen Fällen folgendermaßen in Zusammenhang mit dem Filtratvolumen gebracht werden kann:

$$\frac{d^2\Theta}{dV^2} = k \cdot V^n. \qquad (17)$$

Durch Integration erhält man:

$$\frac{d\Theta}{dV} = \frac{k}{n+1} \cdot V^{n+1} + C,$$

welcher Ausdruck identisch ist mit der auf S. 289 vorgeschlagenen Erweiterung der ursprünglichen Lewis-Gleichung:

$$\frac{1}{R} = k \cdot \frac{a + b\,V^n}{P^m}.$$

Durch weitere Integration ergibt sich:

$$\Theta = \frac{k \cdot V^{n+2}}{(n+1)(n+2)} + C \cdot V.$$

Für $n = 0$ geht diese Gleichung in die Gleichung (8) von Sperry über.

In anderen Fällen muß folgender Ausdruck benutzt werden:

$$\frac{d^2\Theta}{dV^2} = k \cdot (1 + a \cdot V^n). \qquad (18)$$

Hier wird:

$$\frac{d\Theta}{dV} = k \cdot V + \frac{k \cdot a}{n+1} \cdot V^{n+1} + C$$

und

$$\Theta = \frac{1}{2} \cdot kV^2 + C \cdot V + \frac{k \cdot aV^{n+2}}{(n+1)(n+2)}.$$

Diese Form ist nicht mit der Lewis-Gleichung in Einklang zu bringen, die Sperry-Gleichung wird aber erhalten für $n = 0$.

In besonderen Fällen wurde der „scouring-effect" am besten so ausgedrückt:

$$\frac{d^2\Theta}{dV^2} = k \cdot \frac{d\Theta}{dV}.$$

Hier wird:

$$\frac{d\Theta}{dV} = e^{(kV+C)} \qquad (19)$$

und:

$$\Theta = \frac{1}{k}(e^{(kV+C)} - e^C) = \frac{C'}{k}(e^{kV} - 1). \qquad (19\,a)$$

In diesem Fall überdeckt der „scouring-effect" völlig die Widerstandserhöhung durch die wachsende Kuchendicke, und wir befinden uns wieder auf rein empirischer Grundlage.

v. Gilse (32) und v. Gilse, Ginneken und Watermann (41) haben Suspensionen von Aktivkohle untersucht. Die theoretische Behandlung der Versuchsergebnisse schließt sich der Auffassungsweise von Sperry an und braucht nicht gesondert besprochen zu werden. Die Filtrationskurven wurden als parabolisch beurteilt und die Zusammendrückbarkeit als eine lineare Funktion des Druckes. Allerdings zeigt eine genauere Analyse, daß die $\frac{\Delta\Theta}{\Delta V}$-Kurven deutlich konkav gegen die Abszissenachse verlaufen, ein Verhalten, das in Versuchen des Verfassers bestätigt worden ist.

Durch Experimentalstudien sind Ruth, Montillon und Montonna (49) zu einer etwas abweichenden Fassung der Sperry-Formel gelangt. Die Form der mit einem Kymographen aufgenommenen Filtrationskurven machte es wahrscheinlich, daß die sonst übliche V^2-Θ-Analyse nach Baker nur durch Koordinatenverschiebung zur wahren Parabelform führen würde. Hierdurch erhält man den Ausdruck

$$(V + C)^2 = K \cdot (\Theta + \Theta_0), \qquad (20)$$

in welchem C das mit dem ursprünglichen Widerstand des Filtertuches äquivalente Filtratvolumen und Θ_0 die Zeit bedeutet, die zu diesem gehören würde. Durch Umformung von (20) erhält man:

$$\Theta = \frac{V^2}{K} + \frac{2VC}{K} + \frac{C^2 - K\Theta_0}{K}. \qquad (22)$$

Für $V = 0$ muß $\Theta = 0$ sein, so daß:

$$C^2 = K \cdot \Theta_0, \qquad (22)$$

und das letzte Glied verschwindet. (21) mit Bedingung (22) ist also der Sperry-Formel gleichwertig. Der Vorteil der neuen Fassung ist eine größere Anschaulichkeit. Die Konstanten C und Θ_0 haben indessen nicht dasselbe analytische Interesse wie die Größen R und R_m in der Sperry-Formel, welche durch die $\frac{d\Theta}{dV}$-Analyse direkt erhältlich sind. Übrigens wird eben (21) in der Differentialform:

$$\frac{d\Theta}{dV} = \frac{2V}{K} + \frac{2C}{K}$$

von den Verfassern benutzt. Leider sind diese wie auch spätere Forscher von der Parabelform der Filtrationskurven derartig überzeugt, daß sie ohne Bedenken $\frac{d\Theta}{dV}$ mit $\frac{\Delta\Theta}{\Delta V}$, und zwar für ziemlich weite Bereiche, ersetzen. Außerdem sind die Versuche meistens zu kurz, um eine eventuelle Abweichung von der Parabelform sicherzustellen. Eine genauere Analyse des Versuchs *e*, $CaCO_3$ (49), welcher nur 2 Minuten gedauert hat, zeigt trotzdem eine Abnahme von etwa 25 Proz. in $\frac{d^2\Theta}{dV^2}$ während der kurzen Versuchsdauer. Dagegen kann eine genaue Parabelform bei dem Versuch *j*, $Fe(OH)_3$, festgestellt werden.

Bisher wurde vorausgesetzt, daß die Schlammpartikeln gleich beim Auftreffen auf den Kuchen mit dem vollen Filterdruck komprimiert werden. Wenn das richtig wäre, würden die bis 1933 über den Mechanismus der Filtration gewonnenen Vorstellungen eine im großen und ganzen hinreichende Klärung des Filtrationsproblems gebracht haben. Ruth hat aber — im Anschluß an frühere Andeutungen — gezeigt, daß die Verhältnisse nicht so einfach liegen. Die Beobachtungen über das Porenvolumen bei komprimierbarem Schlamm zeigen, daß vielmehr der Filterkuchen an den dem Filtertuch zunächst liegenden Schichten am meisten, nach außen aber fast gar nicht zusammengedrückt ist. Um erklären zu können, daß der Kuchenwiderstand trotzdem, selbst bei komprimierbarem Schlamm, linear mit dem Filtratvolumen wächst, nimmt Ruth an, daß die Kuchenbildung derartig verläuft, daß der durchschnittliche spez. Widerstand unabhängig vom Filtratvolumen ist. Hierbei stützt er sich auf die Beobachtungen von Phillips (21), welche zei-

gen, daß der durchschnittliche Wassergehalt bei zu vernachlässigendem Tuchwiderstand unabhängig von der Kuchendicke ist (es liegen allerdings keine Messungen vor).

Als Ursache der Steigerung des Druckgradienten in Richtung des Filtertuches nimmt Ruth an, daß die Partikeln infolge von Vernichtung von kinetischer Energie zusammengepreßt werden. Diese Wirkung wird sich in Richtung des Filtertuches immer steigern. Zu dieser Erklärungsweise kann gesagt werden, daß Ruth selbst für kleine Schichtdicken das Gesetz von Hagen-Poiseuille bestätigen konnte. Die verfügbare kinetische Energie muß also im Verhältnis zu den Reibungsverlusten sehr klein sein, sonst müßte selbst bei unzusammendrückbaren Schlämmen das Korrektionsglied von Hagenbach-Couette sehr ins Gewicht fallen.

Bei Annahme eines gleichbleibenden, durchschnittlichen spez. Widerstandes wird somit die Sperry-Formel ihre Gültigkeit behalten. Den Einfluß des nicht zu vernachlässigenden Tuchwiderstandes hat Ruth bei Annahme von $\alpha = \alpha_0 (1 + \beta P^n)$ für konstanten Druck unter Annahme von $n = 0{,}82$ berechnet. α ist der durchschnittliche spez. Widerstand. Der Ausdruck für $\frac{dV}{d\Theta}$ ist recht kompliziert und nicht allgemein integrierbar. Auch für den differentialen spez. Widerstand α_p — d. h. den spez. Widerstand einer Differentialschicht mit zugehörigem Druck p — wurde ein theoretisch interessanter Ausdruck gegeben, der für $n = 1$ geschrieben werden kann:

$$\alpha_p = \alpha_0 (1 + \beta p)^2.$$

Dieser Grenzfall würde ungefähr dem von Wright (S. 289) erwähnten Fall von abnehmender Geschwindigkeit mit steigendem Druck entsprechen. Übrigens ist die Zusammendrückbarkeit besser:

$$\alpha = \alpha_0 + \gamma \cdot P^n$$

zu schreiben, um den Fall $\alpha_0 = 0$ decken zu können.

Für Filtration mit konstanter Durchflußgeschwindigkeit macht Ruth dieselbe Annahme wie Underwood, daß der Druckverlust im Filtertuch konstant ist, und die mathematische Formulierung bleibt ungeändert. Allerdings hat die experimentelle Untersuchung der Funktion $\alpha = \alpha_0 + \gamma \cdot P^n$ bei verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten Abweichungen gezeigt, die nur durch den Einfluß anderer Umstände erklärt werden können.

Erstens findet anscheinend ein Zusammendrücken der oberen Kuchenschichten bei gesteigerter Durchflußgeschwindigkeit statt, und zweitens scheint der durchschnittliche spez. Widerstand von der Zeit der Kuchenbildung abhängig zu sein. Weil die Abweichungen bei Filtration mit konstantem Druck nur wenig bemerkt worden sind, nimmt Ruth an, daß die beiden Einflüsse sich in diesem Fall gegenseitig kompensieren[3]).

Eine bessere Deutung der Kompression der Filterkuchen gibt Carman (50), indem er annimmt, daß die Teilchen durch die Differenz zwischen dem gesamten Filterdruck und dem hydrostatischen Druck in den Kapillaren zusammengepreßt werden. An der Kuchenoberfläche sind Filterdruck und hydrostatischer Druck gleich, weswegen kein Zusammendrücken stattfinden kann. Am Filtertuch ist der hydrostatische Druck Null geworden, und hier findet demnach eine Kompression mit dem vollen Filterdruck statt (vom Druckfall in der Filterunterlage abgesehen).

In mathematischer Beziehung besteht kein Unterschied zwischen den Auffassungen von Ruth und von Carman, weil beide Forscher die Integration zwischen 0 und P benutzen. Physikalisch gesehen würde aber die Behandlung nach Ruth eine komplizierte Energiebilanz nach Art des Bernouilli'schen Theorems erforderlich machen, was nach der Auffassung von Carman nicht nötig ist. Die Wahrheit ist wohl darin zu suchen, daß sich der hydrostatischen Kompression eine kinetische überlagert, was allerdings ein mathematisch kaum übersehbares Problem darstellt.

Im Gegensatz zu Ruth nimmt Carman an, daß der Tuchwiderstand, auch bei Filtration mit konstantem Druck, als Potenzfunktion des Druckes ausgedrückt werden muß. Die größere Kompliziertheit dieser Betrachtung wird dadurch ausgeglichen, daß Carman die Potenzfunktion durch $r = r' \cdot P^s$ ausdrückt an Stelle des vollständigeren Ausdrucks von Ruth: $r = \alpha_0 + \gamma \cdot P^s$. Dadurch werden die Gleichungen leicht integrierbar und gestatten nach Carman eine beschränkte Bestätigung der Gültigkeit der Sperry-Formel.

In Anbetracht der großen theoretischen Bedeutung der Frage soll die Berechnung hier angeführt werden, und zwar in folgender übersichtlicher Gestalt:

Der spez. Widerstand einer Differentialschicht sei für das Filtertuch durch $R' \cdot p^s$, für den Kuchen

[3]) Es ist zu bedauern, daß Ruth — wohl aus redaktionellen Gründen — sich in seiner sonst so wertvollen Arbeit häufig mit Hinweisen auf unveröffentlichte oder bisher unveröffentlichte Arbeiten begnügt hat.

durch $r' \cdot p^n$ ausgedrückt. Zur Bestimmung des durchschnittlichen spez. Widerstandes gelten dann die Gleichungen:

Für das Tuch:

$$\int_{P_2}^{P} \frac{dp}{R' \cdot p^s} = \frac{P - P_2}{R}; \quad R = (1-s)\, R' \cdot \frac{P - P_2}{P^{1-s} - P_2^{1-s}}. \tag{22}$$

Für den Kuchen:

$$\int_{0}^{P_2} \frac{dp}{r' \cdot p^n} = \frac{P_2}{r}; \quad r = (1-n)\, r' \cdot P_2^n. \tag{23}$$

Hier ist $P = P_1 + P_2$, wo P_1 und P_2 die Druckverluste im Tuch und Kuchen bedeuten. Wenn w_1 und cV die Gewichte von Tuch und Kuchen bezeichnen, erhält man:

$$\frac{dV}{d\Theta} = \frac{P^{1-s} - P_2^{1-s}}{\eta \cdot w_1 (1-s) \cdot R'} = \frac{P_2^{1-n}}{\eta \cdot cV\,(1-n) \cdot r'}. \tag{24}$$

Durch Einführung von $u = \eta \cdot w_1 (1-s) R'$, $q = \frac{P_2}{P}$ und $k = \eta \cdot c\,(1-n)\, r'$ erhält man nach einiger Umformung:

$$\frac{dV}{d\Theta} = \frac{P \cdot (1 - q^{1-s})}{u \cdot P^s} = \frac{P \cdot q^{1-n}}{k \cdot P^n \cdot V} = \frac{P \cdot (1 + q^{1-n} - q^{1-s})}{u \cdot P^s + kVP^n} \tag{25}$$

oder:

$$q^{n-1} - q^{n-s} = \frac{u}{kV} P^{s-n}.$$

Hier ist:

$$q^{n-s} = \left(1 - \frac{P_1}{P}\right)^{n-s} = 1 - (n-s)\frac{P_1}{P} + \ldots\ldots$$

und entsprechend:

$$q^{1-n} - q^{1-s} = (n-s)\frac{P_1}{P} + \ldots\ldots$$

wo die Binomialformel eine stark konvergente Reihe bildet.

Insofern der Ausdruck $(n-s) \cdot \frac{P_1}{P}$ klein gegen 1 angenommen werden darf, kann die Sperry-Formel aus (25) durch Integration erhalten werden. Die Druckexponenten in (25) sind freilich nur scheinbar, wie aus den Formeln (22) und (23) für den durchschnittlichen spez. Widerstand hervorgeht. Dazu kommt noch, daß die empirisch gefundene Druckabhängigkeit des durchschnittlichen spez. Widerstandes im allgemeinen nicht direkt für den spez. Widerstand der Differentialschicht benutzt werden kann.

Es ist also nicht zu erwarten, daß die mathematische Analyse nach Ruth und Carman allgemeinere Auskunft über den Verlauf der verschiedenen Filtrationsformen geben kann. Die Auswertung des experimentellen Materials durch eine Θ/V-V-Analyse, die Carman — anschließend an die Gleichung (16) von Underwood — verwendet, muß daher als theoretisch nicht genügend begründet betrachtet werden.

Außerordentlich deutlich erhellt dies aus den Arbeiten von Hermans und Bredée (60). Diese Forscher haben sich besonders für solche Filtrationstypen interessiert, bei denen die Kuchenbildung gering ist bzw. nur eine Verstopfung des Filtertuches eintritt. In solchen Fällen sind die Θ/V-V-Kurven stark konvex gegen die V-Achse, wogegen die Kurven im Θ/V-Θ-Diagramm linear sein können. Hermans und Bredée haben für die verschiedenen Filtrationsarten vier Gesetze aufgestellt, die ich in folgenden Ausdruck zusammenfassen möchte (v bedeutet Filtratvolumen auf Einheit der Filterfläche):

$$\frac{d^2\Theta}{dv^2} = k \cdot \left(\frac{d\Theta}{dv}\right)^n, \tag{26}$$

wo die vier Gesetze durch $n = 2$, $n = 1{,}5$, $n = 1$ und $n = 0$ gegeben sind. $n = 2$ würde dem Fall entsprechen, daß durch jede sich absetzende Partikel eine Pore verstopft würde. Durch $n = 1{,}5$ kann der Fall regelmäßiger Verengerung des Porenquerschnitts wiedergegeben werden. $n = 0$ bedeutet, daß die Widerstandserhöhung proportional der Filtratmenge anwächst (Schlammfiltration). Für $n = 1$ finden die Verfasser keine physikalische Deutung. Überhaupt scheint es, daß die vier Gesetze nur typisch aufgefaßt werden sollen, so daß Zwischenwerte von n möglich sind. Zudem haben die Verfasser zuweilen auch konkave Θ/V-V-Kurven gefunden, was auf einen negativen Wert von n deuten könnte.

Die Gleichung (26) ist allgemein integrierbar; wenn die Integrationskonstante C als ursprünglicher Widerstand in der Filterunterlage aufgefaßt wird, wird die Lösung:

1) $v \cdot k \cdot (1-n) = \left(\frac{d\Theta}{dv}\right)^{1-n} - C^{1-n}$,

2) $\Theta \cdot k \cdot (2-n) = \left(\frac{d\Theta}{dv}\right)^{2-n} - C^{2-n}$,

woraus folgt:

$$3)\ \Theta = \frac{[k \cdot (1-n) \cdot v + C^{1-n}]^{\frac{2-n}{1-n}} - C^{2-n}}{k(2-n)} \tag{27}$$

Ausgenommen sind die Fälle $n = 1$ und $n = 2$, wo die Integration zu folgenden Ausdrücken führt:

a) $n = 1$; vgl. Ausdruck (19a)

$$\Theta \cdot k = \frac{d\Theta}{dv} - C$$

$$\Theta = \frac{C}{k} \cdot \left(e^{kv} - 1\right). \tag{28}$$

b) $n = 2$

$$-v \cdot k = \frac{dv}{d\Theta} - \frac{1}{C}$$

$$\Theta = -\frac{1}{k} \cdot \ln(1 - kC \cdot v). \tag{29}$$

Für $n = 0$ geht (26) in folgenden Ausdruck über:

c) $n = 0$

$$k \cdot v = \frac{d\Theta}{dv} - C$$

$$2 \cdot k \cdot \Theta = \left(\frac{d\Theta}{dv}\right)^2 - C^2$$

$$\Theta = \frac{1}{2} \cdot k \cdot v^2 + C \cdot v, \qquad (30)$$

was mit dem Ausdruck von Sperry (8) identisch ist.

Der Ausdruck (27) ist der von Underwood (40) unter Annahme eines „scouring-effect" abgeleiteten Formel völlig analog. Wenn $C = 0$ gesetzt wird, ist weiterhin der von Weber und Hershey (25) wiedergegebene Ausdruck von Lewis zu erhalten. Die Arbeiten von Hermans und Bredée sind demnach in dem Sinne aufzufassen, daß im allgemeinen ein „scouring-effect" zu erwarten ist. Der „scouring"-Koeffizient ist hier durch $-n$ ausgedrückt.

Übersicht und Schlußfolgerungen.

Aus der obigen Zusammenfassung der Entwicklung der Filtrationstheorie ist deutlich zu erkennen, daß das Problem des Filtrationsvorganges sich dahin verschärft hat, ob die Zunahme des Filterwiderstandes proportional dem filtrierten Volumen erfolgt oder nicht. Im ersteren Fall würde die einfache Sperry-Gleichung eine rationelle Deutung gestatten, während wir im anderen Fall auf reine Empirie verwiesen sind. Dies erhellt restlos aus der Fassungsweise von Hermans und Bredée, welche tatsächlich auf die ursprüngliche Lewis-Gleichung zurückführt.

Hierzu kommt noch die Unsicherheit in bezug auf die energetischen Verhältnisse im Anfangsstadium, die jedenfalls keine allgemeine theoretische Gestaltung ermöglicht.

Es ist somit die in der Einleitung besprochene Notwendigkeit, jede einzelne Filtrationsaufgabe für sich zu behandeln, durch die oben beschriebene Lage der Filtrationstheorie durchaus erwiesen.

Die Bestrebungen der Filtrationstheoretiker sind vielfach darauf hinausgegangen, die spezifischen Filtrationseigenschaften von suspendierter Substanz und Filterunterlage durch Konstanten gesondert auszudrücken, um danach unter Berücksichtigung der jeweiligen physikalischen Verhältnisse (Druck, Viskosität) den Verlauf des Filtrationsganges mathematisch ausdrücken zu können. Wir müssen leider angesichts der beschriebenen Lage der Forschung auf eine solche Sonderung verzichten oder sie wenigstens auf Sonderfälle beschränken.

Für die praktische Filtrationsuntersuchung wird daher die erste Aufgabe die sein, die Änderung des Widerstandes im Laufe der Filtration dauernd zu verfolgen. Der in vielen Fällen ausschlaggebende Anfangswiderstand kann dann durch Extrapolation erfaßt werden. Die Größe dieses Anfangswiderstandes wird allgemein durch den gegenseitigen Einfluß der Eigenschaften von Filterunterlage und Suspension bedingt sein.

Für die Experimentaltechnik sind zwei Möglichkeiten gegeben, entweder bei konstantem Druck oder bei konstantem Durchfluß zu arbeiten. Andere gesetzliche Abhängigkeiten von diesen Faktoren, die Ruth (55) theoretisch behandelt hat, kommen hier wegen praktischer Schwierigkeiten kaum in Betracht, obwohl zugegeben werden muß, daß auch die erstgenannten Arbeitsweisen für die Praxis als weitgehend idealisiert betrachtet werden müssen. Andererseits würde z. B. ein konstanter Druck-Zeit- oder Druck-Volumen-Gradient für die Praxis des Fabrikbetriebes eine ebenso weitgehende Idealisierung bedeuten.

Für eine genaue Beurteilung der Filtrationskurve wird es notwendig sein, die Widerstandserhöhung möglichst differential zu erfassen, also wenigstens eine angenäherte Bestimmung von $\frac{d_2\Theta}{dV^2}$ bzw. von $\frac{dP}{dV}$ zu erreichen.

Es kann nicht als genügend angesehen werden, wenn — wie es in den neueren Arbeiten meistens geschehen ist — etwa aus einer linearen Θ/V-V-Kurve auf die durchschnittliche Anpassung an irgendwelchen bestimmten Kurventypus geschlossen wird.

Wenn somit das Problem des Filtrationsvorganges in erster Linie als eine Frage der Abhängigkeit zwischen Widerstandszuwachs und Filtratmenge betrachtet werden soll, wird hiermit bewußt der empirische Weg betreten. Wieweit durch diese Darstellungsweise eine mathematische Formulierung oder sogar eine rationelle physikalische Deutung des betreffenden Vorgangs erreicht werden kann, muß dahingestellt bleiben; es ist dies aber für die praktische Auswertung der Untersuchung auch nicht unbedingt erforderlich.

Daß unter gleichbleibenden äußeren Bedingungen außer der Filtratmenge auch die Zeit auf die Widerstandsänderung einen Einfluß ausüben kann, ist u. a. durch die Untersuchungen von Ruth (55) wahrscheinlich gemacht. Dieser Umstand ändert an sich nichts an der Problemstellung, sondern kann durch Änderung der Feststoffkonzentration oder der Viskosität für sich behandelt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß ein weiteres Vordringen auf diesem Arbeitsgebiet weitgehend durch empirische Forschung zu erzielen ist, und der hierzu erforderlichen Verfeinerung der Untersuchungsmethodik ist die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende experimentelle Arbeit des Verfassers gewidmet.

3. Anhang: Über einige speziell für die Praxis der Zuckerindustrie aufgestellte Formeln.

Die Ausbildung der Filtrationstechnik ist für die Zuckerindustrie besonders ausschlaggebend gewesen. Es darf daher nicht wundernehmen, daß die Mehrzahl der oben erwähnten theoretischen Arbeiten trotz ihrer allgemeinen Gestaltung der Zuckerindustrie entsprungen sind. Außerdem gibt es einige Arbeiten, die nur in der Fachpresse der Zuckerindustrie zugänglich sind und deshalb hier eine besondere Erwähnung finden sollen. Es handelt sich hierbei sämtlich um Arbeiten neueren Datums, welche bisher nur örtliche Bedeutung erlangt haben.

Egeter (15) hat folgende Formel benutzt:

$$\frac{dV}{d\Theta} = \frac{C \cdot P \cdot (a - b\,P)^2}{V}.$$

Für $V = 0$ wird $\frac{dV}{d\Theta}$ unendlich, der Tuchwiderstand ist also nicht berücksichtigt. Der Kompressionsfaktor $(a - bP)^2$ kann nur begrenzt richtig sein, weil für $a < bP$ eine Umkehrung der Geschwindigkeitsänderung eintreten würde. Immerhin ist die Formel Egeter's insofern von Interesse, als hier die für konstanten Druck und zu vernachlässigenden Tuchwiderstand geltende Beziehung $\frac{dV}{d\Theta} \cdot V = \text{konst.}$ erstmalig verwendet wurde.

Stanek und Sandera (43) haben folgende empirische Formel aufgestellt:

$$V_{2,1} = \frac{P \cdot A \cdot (\Theta_2 - \Theta_1)}{\varnothing + \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2} \cdot k},$$

wo $V_{2,1}$ das in der Zeitspanne $\Theta_2 - \Theta_1$ gewonnene Filtratvolumen darstellt. $\varnothing$ ist der Tuchwiderstand, und das letzte Glied im Nenner soll den Durchschnittswert des Kuchenwiderstandes in der betreffenden Zeitspanne repräsentieren.

Für die theoretische Richtigkeit dieser Formel ist es entscheidend, ob der Ausdruck für den durchschnittlichen Totalwiderstand zutrifft. Schreiben wir die Sperry-Formel (30) in der Differentialform:

$$\frac{d\Theta}{dV} = V\,k + \varnothing,$$

so ist leicht einzusehen, daß der Mittelwert des Widerstandes innerhalb der Grenzen Θ_2 und Θ_1 $= \varnothing + \frac{V_2 + V_1}{2} \cdot k$ sein wird. Eine Verwendungsmöglichkeit der Formel von Stanek und Sandera würde demnach einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Filterwiderstand und Filtratvolumen entsprechen.

Der Verfasser hat 1932 zur Berechnung von Filtrationsbeobachtungen den aus theoretischen Erwägungen hervorgegangenen Ausdruck

$$G = \frac{1}{A^2} \cdot \frac{V - V_0}{\frac{d\Theta}{dV} - \frac{d\Theta_0}{dV_0}}$$

benutzt. Die Formulierung hat den Vorteil, daß über die zu erwartende Form der Filtrationskurve nichts postuliert wird. Durch die Wahl möglichst kleiner Intervalle für V war es dagegen möglich, einen vorhandenen Gang in G zu entdecken. Später ist vom Verfasser der reziproke Wert von G bevorzugt worden, so daß die Größe

$$F = \frac{1}{G} = A^2 \cdot \frac{d^2\Theta}{dV^2}$$

in ihrer Beziehung zur Filtratmenge bestimmt wurde.

Honig und Thomson wollten zunächst (1932) ihre Filtrationsmessungen bei konstantem Druck durch die Formel $V = c \cdot \Theta^n$ ausdrücken. Dieser Ausdruck kann aus der ursprünglichen Formel (6) von Almy und Lewis abgeleitet werden. Dabei zeigte sich n als vom Tuchwiderstand abhängig, so daß bei kleinem Tuchwiderstand $n = 0{,}5$, bei größerem bis 0,8 gefunden wurde. Wegen der Unzulänglichkeit dieser Formel ist in einer späteren Arbeit (51) eine neue Formulierung gegeben worden, die sich den Ausführungen Ruth's eng anschließt und somit auf die Auffassung von Sperry zurückführt. Für die Berechnung der Filtrationskonstanten benutzten Honig und Thomson den Ausdruck:

$$\frac{\Theta}{V} = {}^1/_2\,\mathrm{kV} + C,$$

dessen Nachteile früher besprochen worden sind.

Smolenski, Werkenthin und Zero (65) setzten eine genaue Parabelform, entsprechend dem Ausdruck $V^2 = k \cdot \Theta$, voraus und haben diese Formel den besonderen Leistungsverhältnissen der Rahmenfilterpressen angepaßt. Ihre Berechnungen sind später von Kollmann (68) für die Anfangsstadien der Filtration erweitert worden. Kollmann konnte zeigen, daß die Beschleunigung des Saftstroms innerhalb einer zu vernachlässigenden Zeitspanne abklingt, welcher Befund noch deutlicher gewesen wäre, wenn der Verfasser

den Tuchwiderstand in die Rechnung einbezogen hätte.

Zusammenfassung.

Auf die besonders schwierige Lage der Forschung hinsichtlich einer rationellen Erfassung des Filtrationsverlaufes wird hingewiesen. Eine mathematische Formulierung ist nur unter idealisierten Voraussetzungen möglich, weshalb die bisherige Filtrationstheorie für die Praxis ohne größere Bedeutung gewesen ist. Um die Forschung weiterzuführen, muß man vor allem den empirischen Weg betreten.

Es wird eine Übersicht über die Arbeiten auf dem Gebiet der Durchlässigkeitsfrage gegeben, aus welcher die Voraussetzungen und Begrenzungen der Anwendungsmöglichkeit der Poiseuille-Formel auf dem Gebiet der technischen Filtration hervorgehen. Von einer direkten Anwendung der besonders auf dem Gebiet der Bodenuntersuchung entwickelten, empirischen Durchlässigkeitsformeln muß in bezug auf die hier zu behandelnden Aufgaben Abstand genommen werden.

Die Literatur über die Theorie der technischen Filtration wird kritisch behandelt. Es bestehen zwei Richtungen, von denen die eine in empirischer Weise die Filtrationsgeschwindigkeit als Potenzfunktion von Filterdruck und Filtratvolumen annimmt, während die andere Parallelität zwischen Widerstandszunahme und Filtratvolumen fordert. Obwohl die letztere Auffassung rationeller ist, besteht keine genügende Übereinstimmung zwischen ihr und der Praxis. Es wird gezeigt, daß die auf Grund dieser Sachlage vorgenommenen Erweiterungen der Filtrationsformeln tatsächlich auf die Potenzauffassung der anderen Richtung zurückführen und also eigentlich wieder völlig empirisch sind.

Es wird die Schlußfolgerung gezogen, daß Bruttoformeln für die Erforschung der einzelnen Filtrationsprobleme nur hinderlich und für die Praxis irreführend sind. Statt dessen wird ein empirisches Arbeitsprogramm aufgestellt, demzufolge mittels geeigneter Methoden die tatsächliche Widerstandsänderung während des Filtrationsverlaufes bestimmt und in primäre Beziehung zum Filtratvolumen gestellt werden soll.

Literatur-Übersicht.

1. F. Seelheim, Z. analyt. Chem. **19**, 367 (1880).
2. C. Kröber, Z. Ver. Dtsch. Ing. **28**, 593 (1884).
3. Forchheimer, Z. Ver. Dtsch. Ing. **45**, 1736 (1901).
4. S. L. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. **29**, 1675 (1907).
5. E. Hatschek, J. Soc. chem. Ind. **27**, 538 T (1908).
6. C. Almy und W. K. Lewis, J. Ind. Engng. Chem. **4**, 528 (1912).
7. H. Blasius, Mitt. Forsch. Dtsch. Ing. **131** (1913).
8. J. W. Bain und A. E. Wiggle, J. Ind. Engng. Chem. **6**, 672 (1914).
9. D. R. Sperry, Chem. metallurg. Engng. **15**, 198 (1916).
10. — Chem. metallurg. Engng. **17**, 161 (1917).
11. A. Wright, Chem. metallurg. Engng. **22**, 1015 (1920).
12. E. P. Baker, Ind. Engng. Chem. **13**, 610 (1921).
13. D. R. Sperry, J. Ind. Engng. Chem. **13**, 986 (1921).
14. A. Steiner, Kolloid-Z. **31**, 204 (1922).
15. H. Egeter, Arch. Suikerind. **1922**, 323.
16. Donald und Hunneman, Trans. Inst. chem. Engr. **1**, 96 (1923).
17. Walker, Lewis, Mc Adam, Principles of Chem. Engng. (1923).
18. W. Rath, Kolloid-Z. **33**, 109 (1923).
19. H. I. Waterman und v. Gilse, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **43**, 757 (1924).
20. G. Wiegner, Boden und Bodenbildung (Dresden und Leipzig 1924).
21. J. M. Phillips, Trans. Instn. chem. Engr. **3**, 35 (1925).
22. Hinchley, Ure und Clarke, Trans. Instn. chem. Engr. **3**, 24 (1925).
23. — — — J. Soc. chem. Ind. **45**, 1 T (1926).
24. D. R. Sperry, Ind. Engng. Chem. **18**, 276 (1926).
25. H. C. Weber und R. L. Hershey, Ind. Engng. Chem. **18**, 341 (1926).
26. A. J. V. Underwood, Trans. Instn. chem. Engr. **4**, 19 (1926).
27. Olin, Morrison, Rogers und Nelson, Trans. Amer. Instn. chem. Engr. **18**, 379 (1926).
28. Hixson, Work und Odell, Inst. Min. Met. Eng. **73**, 225 (1926).
29. H. I. Waterman und A. Dauvillier, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45**, 628 (1926).
30. B. Brukner, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. **36**, 419 (1926).
31. E. E. Jewett und R. E. Montonna, Chem. metallurg. Engng. **34**, 86 (1927).
32. v. Gilse, Diss. (Delft 1927).
33. Simon und Neth, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 221 (1927).
34. Bjerrum und Manegold, Kolloid-Z. **43**, 5 (1927).
35. D. R. Sperry, Ind. Engng. Chem. **20**, 892 (1928).
36. A. H. M. Andreasen, Kolloidchem. Beih. **27**, 371 (1928).
37. F. Zunker, Kulturtechniker **31**, 535 (1928).
38. G. Bozza und I. Secchi, G. Chim. ind. appl. **10**, 443; **11**, 487 (1929).
39. B. Block, Chemiker-Ztg. **269** (1929).
40. A. J. Underwood, in Pickard, Filtration and Filters (London 1929).
41. I. v. Gilse, v. Ginneken und Waterman, J. Soc. chem. Engng. **49**, 486 T, 444 T (1930).
42. A. H. M. Andreasen, Ber. Dtsch. keram. Ges. **11**, 1 (1930).
43. V. Stanek und K. Sandera, Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **54**, 373 (1929/1930).
44. A. J. Underwood, Proc. World Power Congr. Tokio **1**, 245 (1931).
45. W. Siegel, Filtration in Der Chemie-Ingenieur (Leipzig 1931).

46. H. B. Bull, Kolloid-Z. **60**, 130 (1931).
47. F. Strumpf, Zbl. Zuckerind. **40**, 157 (1932).
48. A. Brieghel-Müller, Zbl. Zuckerind. **40**, 266 (1932).
49. Ruth, Montillon und Montonna, Ind. Engng. Chem. **25**, 76, 153 (1933).
50. P. C. Carman, J. Soc. chem. Ind. **52**, 280 T; **53**, 159 T, 351 T (1933).
51. P. Honig und W. Thomson, Arch. Suikerind. **17**, 25 (1933).
52. O. Spengler, F. Tödt und St. Böttger, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. **83**, 1077 (1933).
53. S. Thieler, Die Filtration in der Zuckerindustrie (Magdeburg 1933).
54. Elliot, siehe facts ab. Sugar, F. W. Zerban **29**, 7 (1934), Blowski, ib. **20**, 758 (1925).
55. B. F. Ruth, Ind. Engng. Chem. **27**, 708, 806 (1935).
56. Velisek und Vasicek, Kolloid-Z. **71**, 36 (1935).
57. E. Hegelmann, Filtration in Chem. Ingenieur-Technik (1935).
58. Hermanns, Bredée und de Booys, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 680 (1935).
59. Wiegel und Schüller, Kolloid-Z. **71**, 65 (1935).
60. P. H. Hermans und H. L. Bredée, J. Soc. chem. Ind. **56**, 1 T (1936).
61. F. Krczil, Kieselgur (Stuttgart 1936).
62. E. C. C. Baly, J. Soc. chem. Ind. **56**, 10 T (1936).
63. H. Pendl, Diss. (Berlin 1936).
64. W. Mehner, Die chemische Fabrik (1937), 2.
65. Smolenski, Werkenthin, Zero, Gaz. Cukr. **1937**, ref. Dtsch. Zuckerind. **62**, 57, 328 (1937).
66. J. Dedek und Ivancenko, Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **61**, 201 (1937).
67. A. Missbach, Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **61**, 281 (1937).
68. Dr. Kollmann, Dtsch. Zuckerind. **62**, 57, 798 (1937).
69. In Zechmeister und Cholnoky, Die chromatograph. Adsorptionsmethoden (Wien 1937).
70. M. O. Jörgensen, Ingeniøren, E 1 (1938).
71. A. Missbach, Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **62**, 369 (1938).
72. — Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **62**, 417 (1938).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München (Vorst.: Prof. Dr. G. Scheibe).

Fluoreszenzuntersuchungen an Monomethin-zyanin-Farbstoffen, insbesondere an reversibel polymeren Monomethin-zyaninen, I.

Von F. Katheder (München). (Eingegangen am 5. Juni 1940)

Einleitung und Problemstellung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Fluoreszenz wässeriger Lösungen von Monomethin-zyanin-Farbstoffen. Die fluorometrische Untersuchung organischer Farbstofflösungen vermittelt neben anderen wichtigen Untersuchungsmethoden häufig wertvolle Einblicke in den Mechanismus atomarer bzw. molekularer Vorgänge, gestattet sie doch z. B. in Verbindung mit Absorptionsmessungen oft wichtige Schlüsse über die Wechselwirkung von Materie und Licht zu ziehen. Innerhalb des großen Gebietes der Fluoreszenzmessungen an Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen kommt auch der Fluoreszenzlöschung große Bedeutung zu. Die vielen Arbeiten auf diesem Gebiet haben eine Fülle von wertvollen Ergebnissen hervorgebracht. Neben der Verwendbarkeit der Fluoreszenzlöschung als brauchbare Arbeitsmethode des Analytikers[1]), sowohl für quantitative als qualitative Bestimmungen hat besonders die Erforschung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und auch festen Körpern dadurch eine wesentliche Förderung erfahren. Wir werden im Verlauf dieser Arbeit sehen, wie die Anwendung dieser Methode auf die oben erwähnten Farbstoffe zu Aussagen über Konstitution und den Reaktionsmechanismus polymerer Farbstoffmoleküle führt.

Neben allgemeineren fluorometrischen Messungen an den genannten Farbstoffen sollten vor allem zwei wichtige Probleme in den Vordergrund gestellt werden, deren Klärung ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit war. Es handelt sich hier erstens um den Nachweis einer Energiefortleitung in den Farbstoffmolekülen der hochpolymerisierten Monomethinzyanine und zum anderen um die Festlegung eines wenigstens größenordnungsmäßig richtigen Polymerisationsgrades der polymeren Moleküle. Von G. Scheibe und Mitarbeitern wurde bereits in früheren Arbeiten, auf Grund von Absorptionsuntersuchungen an diesen polymerisierten Farbstoffen, die Vermutung ausgesprochen, daß eine Energiewanderung innerhalb der polymeren Moleküle vorhanden sein müsse, und Methoden zur Bestimmung des Polymerisationsgrades ausgearbeitet. Die in dieser Arbeit gestellten Probleme lassen sich nun, wie später gezeigt werden wird, von einer völlig anderen Seite her, allein aus der experimentellen Kenntnis der Fluoreszenzlöschverhältnisse in befriedigender Weise lösen.

---

[1]) Karl Weber, Inhibitorwirkungen: Eine Darstellung der negativen Katalyse in Lösungen (Stuttgart 1940).

Experimentelle Versuchsanordnung.

A. Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen

1. Fluoreszenzmessungen.

Die im vorhergehenden gestellten Probleme verlangten die Entwicklung einer einfachen Methode zur quantitativen Messung von Fluoreszenzintensitäten. Das Prinzip der meisten fluorometrischen Versuchsmethoden besteht darin, die Fluoreszenzintensität einer zu bestimmenden fluoreszierenden Farbstofflösung durch relatives Vergleichen mit der Fluoreszenz von Standardlösungen zu ermitteln. Die fluorometrische Bestimmung der Intensitäten beruht dann nur auf einer Photometrierung, die grundsätzlich mit allen visuellen oder objektiven Photometriereinrichtungen vorgenommen werden kann.

Für die folgenden Untersuchungen stand ein Pulfrich-Photometer[2]) zur Verfügung, welches in entsprechender Weise für Fluoreszenzmessungen umgebaut wurde. Zu diesem Zwecke wurde die Beleuchtungsvorrichtung des gewöhnlichen Photometers entfernt und an ihrer Stelle eine in Richtung der optischen Achse des Photometers verschiebbare Küvettenhaltevorrichtung K angebracht. Dieser Küvettenhalter K trägt die in Fig. 1 angedeuteten Küvetten und hinter den Küvetten anschließend die beiden Hohlraumgefäße H, welche den durch die fluoreszierende Flüssigkeit hindurchgegangenen etwaigen Anteil an erregender Strahlung absorbieren, so daß also nur das Fluoreszenzlicht ins Photometer gelangen kann.

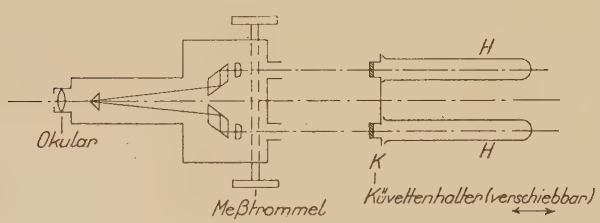


Fig. 1

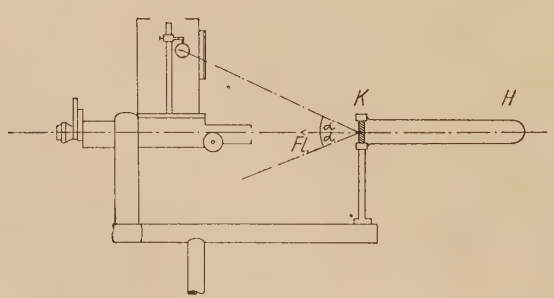


Fig. 2

Über dem in Fig. 2 gezeichneten Prismengehäuse des Photometers wurde eine Beleuchtungsvorrichtung angeordnet, deren Licht durch ein Filter auf die beiden Küvetten fällt, und zwar unter einem solchen Winkel, daß keinerlei erregendes, an den Küvettenwänden reflektiertes Licht in das Okular des Stufenphotometers gelangt. Auf Verwendung von Linsen zwecks Abbildung der Lichtquelle wurde verzichtet, da eine befriedigende gleichmäßige Ausleuchtung der beiden Küvetten (Helligkeitsunterschied $\sim 1\,\%$) auch so erreicht werden kann. Überdies mußte jeder unnötige Lichtverlust durch etwaige Reflexion und Absorption wegen der verhältnismäßig geringen Leuchtdichte der zur Verfügung stehenden Lichtquelle vermieden werden, um einwandfreie Messungen der Fluoreszenzintensitäten zu gewährleisten. Die Lichtquelle bestand aus einer einfachen Glühlampe (6 Volt, 4,35 Amp.) mit gewendeltem Glühfaden, die in Potentiometerschaltung an 110 Volt angeschlossen war und veränderlich belastbar war.

Da es sich bei der Fluoreszenz des untersuchten Pseudoisozyanin-diäthylchlorids und des Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorids um echte Resonanzfluoreszenzen handelt, wurde daher versucht, nach Möglichkeit nur in der Emissionsbande einzustrahlen. Durch die Filteranordnung (Gelbfilter + Grünfilter: Durchlässigkeit von 5500—6100 ÅE und ganz schwach im Rot von 6800—7000 ÅE) wird außer einer geringen Rotdurchlässigkeit, im wesentlichen nur Gelb und Grün hindurchgelassen, so daß man also praktisch von einer Resonanzanregung sprechen kann. Die Fluoreszenz des auch in dieser Arbeit untersuchten Chinolinrots, die keine Resonanzfluoreszenz, sondern nur eine normale Flüssigkeitsfluoreszenz darstellt, wurde ebenfalls durch den angegebenen Spektralbereich erregt. In einigen Fällen mußte jedoch zur Erzielung höherer Fluoreszenzintensitäten ein breiterer Spektralbereich gewählt werden ($\Delta\lambda$ von 5400—7000 ÅE).

2. Absorptionsmessungen.

a) Kolorimetrische Messungen: An den untersuchten Farbstoffen wurden in Verbindung mit den Fluoreszenzmessungen gleichzeitig auch Messungen der Farbtiefe vorgenommen, um einen etwaigen Einfluß der zugesetzten Fremdstoffe auf die Absorption der Farbstofflösungen sicherzustellen bzw. die Veränderung der Absorption durch Konzentrationserhöhung des eigenen Farbstoffes zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurde der

[2]) Ausführliche Beschreibung siehe Literatur über das Pulfrich-Photometer (Zeiss-Jena).

Küvettenhalter K mit den beiden gefüllten Farbstoffküvetten nach jeder Fluoreszenzmessung (ohne die Hohlraumgefäße H, siehe Fig. 1) unmittelbar an die Ausgangsöffnungen L des Photometers geschoben und an seine ursprüngliche Stelle ein zur optischen Achse senkrecht gestellter Schirm aus weißem Papier gebracht. Der Schirm wird von der Lichtquelle gleichmäßig hell beleuchtet und wirkt als sekundäre Lichtquelle. Das Stufenphotometer läßt sich in dieser Weise dann als Kolorimeter verwenden. Wegen der verhältnismäßig großen Schichtdicken der Küvetten (etwa 2,5 mm) mußte bei diesen kolorimetrischen Messungen das Grünfilter zwecks Erzielung größerer Lichtintensitäten weggelassen werden ($\Delta\lambda$ von 5400—7000 ÅE).

b) Aufnahme von Absorptionskurven: In einem Falle der untersuchten Farbstofflösungen wurden mittels einer im Institut von K. Henle aufgebauten Absorptionsapparatur[3]) auch einige Extinktionskurven bestimmt, um etwaige Veränderungen des Absorptionsspektrums bei Zusatz von Fremdstoffen verfolgen zu können.

Bei den gelösten Farbstoffen handelte es sich in vielen Fällen um hochviskose gelatinierte Lösungen. Über deren Struktur wird an späterer Stelle noch ausdrücklich berichtet.

3. Meßgenauigkeit der Apparatur.

Die verwendete Apparatur erlaubt noch Intensitätsunterschiede der Fluoreszenz von 1 bis 2 Proz. zu messen. Die photometrischen Einstellfehler sind also kleiner als 2 Proz. Mißt man z. B. bei einer Lösung eine Fluoreszenzintensität von 20 Proz., so kann der wahre Wert der Intensität von 20 Proz. nur um 0,4 Proz. verschieden sein, liegt also zwischen 19,6 und 20,4 Proz.

B. Methodik der Fluoreszenzlöschversuche.

Die Versuchsmethodik bei quantitativen Fluoreszenzlöschversuchen ist grundsätzlich sehr einfach. Eine bestimmte Menge an Fremdstoff wird der zu löschenden Lösung des fluoreszierenden Stoffes beigegeben, so daß sich die gewünschte Fremdstoffkonzentration innerhalb der Lösung einstellt. Durch wachsende Zugabe an fremder Substanz kann die Konzentration an Fremdstoff innerhalb der Grenzen der Löslichkeit beliebig gesteigert werden. Man geht am vorteilhaftesten in der Weise vor, daß man in bereitstehende Meßkölbchen je die gleiche Menge an fluoreszierender Lösung bestimmter Konzentration abmißt und in weiteren Meßgläschen verschiedene Konzentrationen des Zusatzstoffes herstellt. Nun gießt man jeweils die gleiche Menge der verschieden konzentrierten Fremdstofflösungen in die bereitgestellten Farbstofflösungen; dann bleibt für jede mit Fremdstoff versehene Farbstofflösung die gleiche Konzentration an Farbstoff erhalten, eine notwendige Vorbedingung für eine Meßreihe mit zunehmendem Gehalt an Fremdstoff. Je größer die dabei zur Verfügung stehenden Lösungsmengen sind, um so geringer wird der Fehler in der Angabe der Fremdstoffkonzentration sein.

Dieses Vorgehen stellt das einfachste und genaueste Verfahren dar, es konnte indes hier nicht angewendet werden, da nur sehr beschränkte Mengen an Farbstoff vorhanden waren. Es wurde daher in folgender Weise vorgegangen: Etwa 2—3 ccm der zu löschenden Farbstofflösungen wurden in ein kleines Reagenzgläschen aus Jenaer Glas [später dann Quarzgläschen mit eingeschliffenen Stöpseln[4])] gebracht. Vermittels einer Mikropipette führte man nun aus einer definierten Lösung des Fremdstoffes ein bestimmtes Volumen davon in die Farbstofflösung ein. Die Konzentration der Fremdstofflösung war dabei so hoch gewählt — die Löslichkeit der verwendeten Löschsubstanzen ließ dies in fast allen Fällen zu —, daß der mit der Pipette zugesetzte Betrag vernachlässigbar klein gegenüber dem Volumen der Farbstofflösung war. Die Zusatzkonzentration wurde jeweils berechnet. War mit dieser Lösung ein Meßpunkt der Fluoreszenzlöschkurve gewonnen, so wurde der Inhalt wieder in das erwähnte Glas oder Quarzgefäß zurückgebracht, wiederum das Volumen auf der Waage bestimmt und nun weiterer Fremdstoff mit der Mikropipette hinzugegeben usw. Bei diesem Vorgehen verändert sich allmählich stetig die Farbstoffkonzentration. War beispielsweise die Anfangskonzentration einer Lösung der Farbstoffe etwa $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr., so betrug sie im ungünstigsten Fall nach Beendigung einer Meßreihe etwa $0{,}95 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr., d. h. also eine Abnahme um 5 Proz. Meist wurden aber solche Konzentrationsänderungen gar nicht erreicht, da in den meisten Fällen nach 3—4 Meßpunkten wieder eine neue frische Lösung angesetzt wurde. Bei den Messungen am Chinolinrot spielt dies zudem keine Rolle, da die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz bei diesem Farbstoff in dem für die Fluoreszenzlöschung verwendeten Konzentrationsbereich nur sehr gering

[3]) Leitz-Monochromator in Verbindung mit Mikroskopphotometer.

[4]) Das aus dem Glas sich herauslösende Alkali macht sich durch die Veränderung der Fluoreszenzstärke sehr unangenehm bemerkbar.

ist. Bei den Löschversuchen an den polymeren Lösungen wird dieser Fehler, durch das dauernd notwendige Aufschmelzen, bei welchem ständig wieder Wasser durch Verdampfen verlorengeht, größtenteils wieder kompensiert. Außerdem weisen auch die meisten der polymeren Lösungen — abgesehen von einigen Fällen — innerhalb des verwendeten Konzentrationsbereiches nur einen geringen Gradienten der Fluoreszenz auf. Die Herstellung der mit löschender Substanz versehenen Lösungen der polymerisierten Farbstoffe erfordert gründliches Aufschmelzen der gelatinierten Lösungen, denn nur so kann eine homogene Verteilung des Fremdstoffes im Farbstoff erreicht werden. Erwärmt man die Farbstofflösungen nicht höher als auf 70—80° C, so tritt dabei noch keine Zersetzung derselben ein.

Gleiches gilt auch für die Untersuchungen der Fluoreszenz in ihrer Abhängigkeit von zugesetzten H^+- bzw. $(OH)^-$-Ionen.

Die angeführte Fluoreszenzmeßmethode mit dem Stufenphotometer verlangt eine unbedingte Sauberkeit der reflektierenden Küvettenwände. Die geringste Verunreinigung der Oberflächen täuscht infolge des dadurch bedingten Streulichtes eine erhöhte Fluoreszenz vor (um 5—10 Proz.). Ferner war darauf zu achten, daß sich die Küvettenwände auch nicht nur mit einer hauchdünnen Schicht von kondensiertem Wasserdampf beschlugen. Dies täuscht in gleicher Weise eine größere Fluoreszenzintensität vor (um 10—15 Proz.). Durch Ventilierung der Küvetten konnte dieser Effekt beseitigt werden.

Ganz wesentlich war mithin die Reinigung der Küvetten, sowohl innen wie auf der Außenseite. Es wurde dabei zuerst in folgender Weise verfahren: Die Küvetten wurden erst in Bichromat-Schwefelsäure gebracht bzw. mit Salpetersäure oder Salzsäure noch durchgespült. Um dann die letzten Säurespuren zu vernichten — die polymerisierten Farbstoffe sind sehr empfindlich gegen Säuren — spülte man die Küvetten mit 25proz. Ammoniak durch und hernach kräftig mit doppelt destilliertem Wasser. Die ersten Messungen waren jedoch völlig unreproduzierbar. Dies ließ vermuten, daß die Art der Reinigungsmethode Schuld daran tragen könnte. Wie nun durch Handversuche zufällig gefunden wurde, ergab sich, daß Anwesenheit nur sehr geringer Säuremengen einzelnen Farbstoffen durchaus nicht schadet, sondern sogar eine gewisse beträchtliche Steigerung der Fluoreszenzintensität zur Folge haben kann. Anderseits zeigte sich aber auch, daß schon geringste Spuren vorhandener Basen eine kräftige Verminderung der Lumineszenzfähigkeit zur Folge haben. Diese Entdeckung der starken Beeinflußbarkeit der Fluoreszenz der polymeren Lösungen durch Säuren oder Basen gab den Anstoß zu der später angeführten systematischen Erforschung der p_H-Abhängigkeit der Lumineszenz dieser Lösungen. Bei den ersten Messungen wurden gekittete Glasküvetten (die gewöhnlichen geeichten Küvetten zum Pulfrich-Photometer) mit 2,5 mm Schichtdicke verwendet. Es ist nun durchaus denkbar, daß in den Kittstellen, die ja immer sehr schwierig zu reinigen sind, Reste der Säuren bzw. Basen zurückgehalten werden, die dann zu der erwähnten völligen Nichtreproduzierbarkeit führen können. Im Verlauf der weiteren Untersuchungen wurden daher innerhalb einer Meßreihe die Küvetten immer nur mit doppelt destilliertem Wasser nachgespült und darnach mechanisch mit Watte gereinigt. Auf diese Weise bekam man sehr saubere Küvettenwände, auch die Messungen waren reproduzierbar. Bei den späteren Messungen wurden an Stelle der Glasküvetten ungekittete geschmolzene Quarzküvetten verwendet (nach unseren Angaben von der deutschen Quarzschmelze (Ammendorf) analog den Glasküvetten des Pulfrich-Photometers hergestellt), um den störenden Einfluß des aus den Küvetten herausgelösten Alkalis zu vermeiden.

Besondere Schwierigkeiten ergaben sich anfangs bei der Füllung der Küvetten mit den polymerisierten Lösungen. Es zeigte sich, daß man nur dann eine gleichmäßig fluoreszierende Oberfläche nach dem Eingießen erhielt — dies ist sehr wichtig wegen der bei den polymeren Lösungen vorliegenden Oberflächenfluoreszenz —, wenn die Lösungen in vollkommen aufgeschmolzenem, d. h. depolymerisiertem Zustand in die Küvetten eingefüllt wurden. Diese völlige Depolymerisation kann durch Erhitzen auf 70—80° C erreicht werden. Ferner war es notwendig, vor dem Eingießen der Lösungen die Küvetten im Wasserbad auf die ungefähr gleiche Temperatur wie die der Lösungen zu bringen. Tut man das nicht, so zeigt die Oberfläche der fluoreszierenden Substanz nach dem Erkalten charakteristische Streifen geringerer Lumineszenz (nur bei den Glasküvetten). Diese Stellen schwächerer Fluoreszenz verdanken ihre Entstehung dem Umstand, daß die heiße Lösung entlang dem Wege ihres Einfließens aus dem Glas Alkali herauslöst, das, wie erwähnt, in Spuren schon, die Lumineszenz stark löscht. Infolge der kalten Küvettenwände polymerisiert sich diese teilweise gelöschte Schicht sehr rasch, so daß sie sich mit der nachfolgenden Lösung nicht gleichmäßig mehr vermischen kann. Be-

findet sich hingegen die Küvette auf gleicher Temperatur wie die einfließende Lösung, so wird wohl gleichfalls Alkali aus dem Glas herausgelöst, da die Flüssigkeit infolge der höheren Temperatur aber nur sehr langsam sich polymerisiert, wird eine innige Mischung mit der nachfolgenden Lösung erzielt und damit eine homogene fluoreszierende Oberfläche. Bei den Quarzküvetten kann dieser Effekt nicht eintreten. Insgesamt ist damit die Intensität der Fluoreszenz etwas abgesenkt; dieser Umstand spielt aber für die Messung keine allzu große Rolle, da dies ja an beiden Küvetten in annähernd gleicher Weise eintritt und bei der Vergleichsmessung dieser Faktor weitgehend eliminiert wird. Trotzdem wurden bei den späteren Messungen nur mehr Quarzküvetten verwendet.

Bei sorgfältigster Wahrung aller hier zu beachtenden Momente kann aber nur in den seltensten Fällen eine vollständige Übereinstimmung der Fluoreszenzintensitäten zweier gegenüberliegender Küvettenwände erzielt werden. Meist unterscheiden sich beide fluoreszierenden Oberflächen um etwa 5 Proz. — bei verwendeten Quarzküvetten etwas weniger — in ihrer Intensität. Auch bei nicht polymerisierten Lösungen zeigt sich immerhin ein Unterschied um 2 bis 3 Proz. Die Ursache dieser Erscheinung liegt einmal in der Unmöglichkeit der Erzielung gleichartiger Oberflächen[5]) und zum andern (dies gilt nur für die polymeren Lösungen) in dem Vorhandensein noch unbekannter Parameter, wie solche bei kolloiden Systemen eine große Rolle spielen.

C. Temperaturuntersuchungen.

Neben Messungen der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, Konzentration usw. sollte auch die Abhängigkeit von der Temperatur geklärt werden. Um die Farbstoffküvetten auf Temperaturen zwischen 20 bis 70° C bringen zu können, wurde folgende Einrichtung getroffen. Vor die in Fig. 1 angedeuteten Hohlraumgefäße H kam eine mit Wasser gefüllte große Glasküvette zur Aufstellung. In diese vorgeschaltete Küvette konnten dann durch eine besondere Haltevorrichtung die miteinander zu vergleichenden Fluoreszenzküvetten gestellt werden. Mittels einer kleinen Heizspirale wurde das Wasser auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Küvetten tauchten dabei nahezu bis zu ihrem oberen Rand in das Heizwasser. Die Herstellung einer derartigen, bis etwa 70° haltbaren Glasküvette ist sehr einfach. Man verwendet dazu am besten zwei etwa 1 mm dicke planparallele Glasplatten, die man durch leicht federnde Klemmen auf einen dazwischenliegenden, in Form eines Halbovals gekrümmten Gummischlauches (gewöhnlicher Gas- oder auch Vakuumschlauch) preßt. Größere Schichtdicken lassen sich in der Weise erzielen, daß man zwischen zwei Gummischläuchen einen ebenfalls in Form eines Halbovals gekrümmten Metall- oder je nach Verwendbarkeit aus einem anderen Material bestehenden Bügel anbringt, dessen Dicke beliebig groß gewählt werden kann.

Nach verhältnismäßig kurzer Zeit nehmen dann die eingetauchten Farbstoffküvetten die Temperatur des Heizwassers an. Durch Rühren muß nur dafür gesorgt werden, daß das Wasser überall die gleiche Temperatur aufweist. Die Temperatur des Wassers wurde durch ein einfaches Thermometer vor jeder Messung jeweils gemessen. Meist wurde bei den Temperaturmessungen nun so gearbeitet, daß man das Heizwasser auf die gewünschte Höchsttemperatur brachte und dann durch allmähliches Abkühlenlassen infolge Wärmeabgabe an die Umgebung das gewünschte Temperaturintervall erhielt. Nach jeweiliger Abkühlung um etwa 3—5° C wurde dann rasch die Messung vorgenommen. Innerhalb der Meßzeit bleibt die Temperatur des Heizwassers und der Farbstofflösung in den Meßküvetten praktisch konstant, d. h. sie ändert sich nur weniger als etwa $^1/_{10}$° C. Die Schichtdicke der Farbstoffküvetten und die der Küvettenwände sind zudem so klein, daß ein rascher Temperaturausgleich zwischen Heizwasser und Farbstofflösung in der Küvette sich einstellt.

Bei sehr vielen Fluoreszenzmessungen kam es auf genaue Konstanz der Temperatur nicht an. In diesen Fällen wurde keine Heizküvette verwendet. Es wurde aber immer darauf gesehen, daß die Zimmertemperatur sich zwischen 18 und 20° C hielt.

D. Reproduzierbarkeit der Messungen.

Sämtliche Messungen wurden auf ihre Reproduzierbarkeit geprüft. Für die Untersuchungen am Chinolinrotchlorid ergab sich hier eine Übereinstimmung der Meßwerte um 2—3 Proz. Bei den polymerisierten Lösungen ist die Reproduzierbarkeit wesentlich geringer. Die Fluoreszenzintensitätswerte lassen sich je nach der Konzentration der Farbstoffe auf 7—12 Proz. genau

[5]) Neben der gewöhnlichen Fluoreszenz tritt auch noch eine Adsorptionsfluoreszenz auf, die aber gegenüber der normalen Fluoreszenz sehr klein ist, so daß die erwähnten Unterschiede dadurch nicht bedingt sind.

wiedergeben; die höher konzentrierten Lösungen ließen im allgemeinen eine bessere Reproduzierkeit zu.

E. Bemerkungen zur Festlegung der Wasserstoffionenkonzentration der untersuchten Lösungen.

Über die Art und Weise der p_H-Untersuchungen hatten wir schon im vorigen Abschnitt zusammenfassend berichtet. Es erscheint an dieser Stelle nötig, auf die Festlegung der p_H-Werte der untersuchten Lösungen noch näher einzugehen.

Die in dieser Arbeit angegebenen p_H-Werte entsprechen nicht dem in der Lösung tatsächlich vorhandenem p_H. Da eine genaue Bestimmung von p_H-Werten bei den untersuchten Farbstoffen auf große experimentelle Schwierigkeiten stößt, wurde darauf verzichtet. Im übrigen spielt die Kenntnis der absoluten p_H-Werte keine wesentliche Rolle, denn es sollte in dieser Arbeit nur das Verhalten der Fluoreszenz über einen großen Bereich der Wasserstoffionenkonzentration hin untersucht werden.

Zur beliebigen Veränderung der p_H-Werte der Lösungen wurde von einer Stammlösung von NaOH $^1/_{10}$ normal ($F = 0{,}0973$) für das alkalische Gebiet ausgegangen, deren Normalitätsfaktor titrimetrisch festgelegt war. In analoger Weise wurde für die Variation der p_H-Werte im saueren Gebiet von konz. HCl ($s = 1{,}19$) ausgegangen. Aus den bekannten Daten dieser Stammlösungen konnte die Konzentration der Wasserstoffionen jeweils aus der Kenntnis der den fluoreszierenden Lösungen zugegebenen Mengen rechnerisch ermittelt werden. Die verschiedenartige Empfindlichkeit der untersuchten Monomethinzyanine auf Säuren und Basenzusätze machte es nötig, in manchen Fällen von den vorgegebenen Stammlösungen durch Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser geringere Konzentrationen derselben herzustellen, mit denen dann in analoger Weise wie mit den Stammlösungen verfahren wurde. Den in der Arbeit angegebenen Werten der Wasserstoffionenkonzentration darf keine allzu große Genauigkeit beigemessen werden. Bei sämtlichen Farbstofflösungen bewegt sich der variierte p_H-Bereich im saueren Gebiet etwa zwischen den Grenzen $p_H = 1$ und $p_H = 5$. Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß eine z. B. 10^{-6} normale HCL in keiner Weise auch tatsächlich ein $p_H = 6$ aufweist, denn Spuren von Alkali, die das Glas abspaltet, reichen hin, um die in diesem Gebiet so geringe Wasserstoffionenkonzentration beträchtlich zu verändern. Den errechneten p_H-Werten haftet also nach größeren p_H (also nach kleineren Wasserstoffionenkonzentrationen hin) eine stetig zunehmende Ungenauigkeit an. Nach Gebieten kleiner werdendem p_H hin werden die angegebenen Werte aber immer genauer, da z. B. eine 0,01 n HCL ziemlich vollkommen in Ionen gespalten ist, also eine tatsächliche Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-2}, d. h. also ein $p_H = 2$ besitzt. Der Einfluß des aus dem Glas herausgelösten Alkalis kann dann vernachlässigt werden.

In gleicher Weise läßt sich diese Betrachtung auch auf die Verhältnisse im alkalischen Gebiet übertragen. Bei der Mehrzahl der untersuchten Fälle bewegen sich die angeführten p_H-Werte zwischen $p_H = 10$ und $p_H = 14$. Nun ist wieder zu bedenken, daß eine sehr verdünnte NaOH-Lösung, z. B. $p_H = 8$, durch die geringfügigsten Spuren von CO_2, die der Luft entstammen, in merklicher Weise verändert werden kann. Es werden daher auch in diesen Fällen die angeführten Werte nach kleinerem p_H hin relativ ungenau sein, während die höheren p_H-Werte in diesem Gebiet als zuverlässig betrachtet werden können.

Hinzu kommt noch ein Unsicherheitsfaktor, der in der Unkenntnis des wahren p_H-Wertes der untersuchten neutralen Lösungen liegt. Obwohl zur Herstellung sämtlicher Lösungen immer nur reinstes, zweimal destilliertes Wasser verwendet wurde, darf aber vermutet werden, daß ihr p_H-Wert nicht ganz dem Neutralwert $p_H = 7$ entspricht.

Versuchsergebnisse.

I. Abschnitt.

Allgemeine Fluoreszenzdaten der untersuchten Monomethinzyanine.

A. Fluoreszenz monomer gelöster Farbstoffe. Pseudo-Isozyanin-Methylenchlorid (Chinolinrot).

Von L. Kandler und A. Mareis[6]), welche die Absorption des Chinolinrots in Abhängigkeit von der Konzentration, vom Lösungsmittel usw. gründlich untersucht haben, konnte gezeigt werden, daß dieser Farbstoff in wässeriger oder alkoholischer Lösung nur in monomer gelöster Form vorliegt und keinerlei Tendenz zu einer Polymerisation aufweist, im Gegensatz zu den in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlichen Farbstoffen Pseudo-Isozyanin-diäthylchlorid bzw. Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid. Die Ursache dafür wird in dem Ringschluß der beiden N-Atome der Chinolinringe gesucht. Die Fluo-

[6]) L. Kandler, Dissertation (Technische Hochschule, München 1937); A. Mareis, Dissertation (Technische Hochschule München 1937).

Neuerscheinung!

HANDBUCH DER ENZYMOLOGIE

Herausgegeben von

F. F. NORD UND R. WEIDENHAGEN

Bearbeitet von

L. ALBERS, R. AMMON, K. BERNHAUER, TH. BERSIN, H. BREDERECK, H. DYCKERHOFF, . DUSPIVA, A. ERCOLI, W. FRANKE, A. HESSE, H. HOLTER, K. KÖHLER, W. KUHN, V. LANGENBECK, K. LINDERSTRØM-LANG, E. A. MOELWYN-HUGHES, F. F. NORD, . H. NORTHROP, J. K. PARNAS, F. J. W. ROUGHTON, H. THEORELL, R. WEIDENHAGEN, O. WESTPHAL, R. WURMSER

1940. XVI, 1545 Seiten mit 163 Abbildungen

In zwei Teilen gebunden. (Nicht einzeln lieferbar.)

Preis RM 120.40, Lw. RM 124.–

Die erste abgeschlossene Darstellung der gesamten Enzymologie einschließlich ihrer Beziehungen zu anderen naturwissenschaftlichen und medizinischen Nachbargebieten vom rein Biologischen und Theoretischen bis zur Anwendung in Medizin und Technik! Auf über 1500 Seiten ist der gewaltige Stoff in 26 großangelegten und in sich abgeschlossenen Kapiteln von den bedeutendsten Forschern des In- und Auslandes bearbeitet. So entstand ein Werk, das für Chemiker, Physiologen, Biologen, Mediziner, Pharmazeuten und Techniker, die sich experimentell oder theoretisch mit Fragen der Enzymologie beschäftigen, einfach unentbehrlich ist. Auch jeder, der dieses Forschungsgebiet neu zu betreten wünscht, wird in dem Handbuch die notwendige Auskunft und Belehrung finden. Darüber hinaus wird es durch die klare Herausarbeitung der akuten Probleme der zukünftigen Forschung auf diesem Wissensgebiet selbst neuen Antrieb geben.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges.
Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

AUS DEM VORWORT

In einer Zeit entscheidender Forschungserfolge auf dem Gebiete der Enzy
mologie wurden im Jahre 1932 die „Ergebnisse der Enzymforschung
gegründet. Bestand ursprünglich die Absicht, die Bände in etwa zwe
jährigen Abständen erscheinen zu lassen, so zeigte sich bald, daß da
Tempo des experimentellen Fortschrittes anhaltend genug war, um da
Werk zu einem Jahrbuch werden zu lassen. Seither sind 8 Bände e
schienen. In ihnen ist im Laufe der Zeit die gesamte Enzymologie unt
Einschluß ihrer Beziehungen zu anderen naturwissenschaftlichen un
medizinischen Nachbargebieten behandelt worden. Die günstige Au
nahme, welche die „Ergebnisse der Enzymforschung" in der Fachwe
gefunden haben, ließen bei diesem Stand der Dinge den Gedanken reife
nach ähnlichen Prinzipien ein Handbuch der Enzymologie zu schaffe
Wieder sollten die Experimentatoren selbst als die besten Kenner ihr
Gebietes die einzelnen Abschnitte verfassen. Die freudige Bereitwilligkei
mit der alle Fachgenossen, an die unser Ruf erging, ihre Mitarbeit z
Verfügung gestellt haben, darf wohl als eine Anerkennung der Grun
sätze angesehen werden, nach denen wir bisher die „Ergebnisse d
Enzymforschung" zu führen bemüht waren.

Es besteht kein Zweifel, daß unter der Vielheit von Verfassern ei
Handbuch an Einheitlichkeit einbüßt. Ungleich bedeutender dürfte ab
andererseits der Gewinn sein, der sich durch eine größere Tiefe un
Sachverständigkeit der Darstellung ergibt. Aus dem gleichen Grun
glaubten wir, unvermeidliche Wiederholungen und Überschneidungen
Kauf nehmen zu sollen. Die einzelnen Kapitel haben dadurch wieder a
Geschlossenheit gewonnen. Die Querverbindung wurde durch zahlreic
Seitenverweisungen aufrecht erhalten.

Die Behandlung des Stoffes erstreckt sich vom rein Biologischen un
Theoretischen bis zur Anwendung der Enzyme in Medizin und Techni
Statt einer absoluten Vollständigkeit haben wir, bei aller Würdigung d
Historischen, Unabhängigkeit in der Darstellung angestrebt. Auf ei
Wiedergabe der allgemeinen Chemie der jeweiligen Substrate wurde ve
zichtet und der Hauptwert auf eine Behandlung des Dynamischen geleg
Bei gewissen Teilgebieten, bei denen ein fließender Fortschritt noch nic
deutlich hervortritt, mußte die Darstellung naturgemäß auf die E
fassung des erarbeiteten Tatsachenmaterials beschränkt bleiben.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ge
Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8

INHALTSÜBERSICHT

Einleitung Von R. Weidenhagen, Berlin

Grundlagen der protoplasmatischen Enzym-Verankerung

Von F. Duspiva, Heidelberg

Der kolloidchemische Aufbau des Protoplasmas: Chemische Zusammensetzung der Plasmastrukturen — Cytologische Differenzierung als Entmischung der Plasmakolloide — Struktur der Plasmakolloide — Die Haftpunkttheorie von Frey-Wyssling. / **Enzymverankerung im Plasma / Bau und Funktion der mikroskopisch sichtbaren Plasmastrukturen:** Cytoplasmastrukturen — Kernstrukturen.

Enzymatische Histochemie

Von H. Holter und K. Linderstrøm-Lang, Kopenhagen

Methodisches: Die Bestimmung kleiner enzymatischer Spaltungen — Maßanalytische und kolorimetrische Methoden — Dilatometrische Methoden — Gasometrische Methoden — Probenahme und histologische Kontrolle. / **Ergebnisse:** Histochemische Probleme — Cytochemische Probleme.

Methodik der Enzymuntersuchungen Von Th. Bersin, Marburg

Darstellungsmethoden / Untersuchungsmethoden: Chemische Verfahren — Physikalisch-chemische Verfahren — Biochemische Verfahren.

Effektoren der Enzymwirkung Von Th. Bersin, Marburg

Stoffgliederung: Aktivatoren der Enzyme und Substrate — Inhibitoren, Paralysatoren und Hemmungskörper der Enzyme — Destruktoren oder Zerstörer der Enzyme — Enthemmungsstoffe — Antienzyme — Komplemente — Coenzyme — Apoenzyme.

Optische Spezifität von Enzymen Von W. Kuhn, Basel

Vorkommen optisch aktiver Stoffe in der Natur / Gleiche skalare Eigenschaften optischer Antipoden; insbesondere gleiche Energie und gleiche Gleichgewichtskonstanten für die Bildung aus inaktiven Ausgangsstoffen / Verschiedenheit diastereoisomerer Verbindungen / Racemattrennung und partiell asymmetrische Synthese / Bedeutung für das Geschehen im Organismus / Absolute asymmetrische Synthese / Katalytische Erzeugung optisch aktiver Stoffe und chemische Notwendigkeit eines einseitigen Ablaufs biochemischer Vorgänge.

Physikalische Chemie und Kinetik Von E. A. Moelwyn-Hughes, Cambridge

Die Bestimmung des Molekulargewichts von Enzymen / Die Struktur der Enzyme / Die Kolloid-Natur der Enzyme / Das elektrische Potential an der Grenzfläche Enzym-Lösung / Die Hitze-Inaktivierung der Enzyme / Die Kinetik enzymatisch katalysierter Reaktionen.

Oxydations-Reduktions-Potentiale Von R. Wurmser, Paris

Prinzip der Messungen / Oxydations-Reduktions-Systeme in der Natur / Oxydations-Reduktions-Potential und Wirksamkeit der Enzyme / Oxydations-Reduktions-Potential und Rolle der Überträger / Oxydations-Reduktions-Potential in der Zelle / Tabelle der Oxydations-Reduktions-Potentialwerte.

Fermentmodelle Von W. Langenbeck, Greifswald

Häminkatalysen / Stereochemische Spezifität von Fermentmodellen / Hauptvalenzkatalysen.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges.
Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8

Esterasen

Von R. Ammon, Königsberg

Einteilung der Esterasen / Methodik des Nachweises der Esterasen / Spezifität Allgemeine Eigenschaften der Esterasen / Darstellung von Esterasepräparaten Synthetisierende Wirkung der Esterasen / Die stereochemische Spezifität de Esterasen / Esterasen im engeren Sinne und Lipasen im pflanzlichen un tierischen Gewebe / Sulfatasen / Cholinesterase / Cholesterinesterase / Cerase Tannase / Chlorophyllase.

Phosphatasen

Von H. Albers, Danzig

Historisches / Bedeutung der Phosphatasen / Aufbau der Phosphatasen Cofermentwanderungen / Methodik der Aktivitätsbestimmung / Spezifität de Phosphatasen / Phosphomonoesterasen / Phosphodiesterasen / Pyrophos phatasen / Die Frage der Nucleotidasen und der Hexosediphosphatase Metaphosphatasen / Phosphoamidasen / Kinetik der Phosphatasen / Darstellun und Reinigung der Phosphatasen / Eigenschaften hochgereinigter Phosphatasen Synthetisierende Wirkung der Phosphatasen / Normale und pathologisch Physiologie der Phosphatasen.

Lecithasen

Von A. Ercoli, Mailand

Wirkung des schlangengiftartigen Enzyms auf Lecithin. Lecithase A / Enzy matischer Abbau des Lecithins und Lysocithins / Dephosphorylierung de Phosphatide mittels Extrakten aus Tiergeweben / Theorien über den enzymatische Abbau des Lecithins.

Nucleasen

Von H. Bredereck, Leipzig

Konstitution der Nucleinsäuren / Nucleasen: Nucleosidasen — Nucleotidasen Polynucleotidasen — Nucleotid-N-Ribosidasen.

Carbohydrasen

Von R. Weidenhagen, Berlin

Begriff und Einteilung / Spezifität und Wirkungsmechanismus / Oligase Normalbedingungen, Maßeinheiten: Fructosidasen — α-Glucosidasen (Maltase) β-Glucosidasen — α-Galaktosidasen (Melibiase) — β-Galaktosidasen (Laktase) Anhang: α-Mannosidase, Thioglucosidase. **/ Polyasen:** Amylasen (Diastasen) Fructanasen — Glucanasen (Cellulasen, Lichenasen, Chitinasen) — Cytase (Hemicellulasen) — Pektinasen.

Amidasen und Proteasen

Von Th. Bersin, Marburg

Definition und allgemeine Eigenschaften / Amidasen: Urease — Asparagina (Aspartase) — Glutaminase — Arginase — Histidase — Histozym (Hippuricase) Amidasen fragwürdiger Individualität. **/ Peptidasen:** Definition und Spezifität Aminopeptidase — Carboxypeptidase — Dipeptidase — Prolinase (Prolylpe tidase) — Prolidase — Peptidasen fragwürdiger Individualität. **/ Proteinase** Definition und Spezifität — Pepsin — Lab (Chymosin, Rennin, la présure) Trypsin — Papain — Kathepsin — Abwehrproteasen — Mischproteasen d Mikroorganismen.

Über die Gerinnung des Blutes

Von H. Dyckerhoff, München

Spekulative Blutgerinnungstheorien / Die Vorarbeiten zur klassischen Blu gerinnungslehre / Die klassische Blutgerinnungslehre / Entwicklung des Blu gerinnungsproblems bis 1929 / Neuere Erkenntnisse über die Blutgerinnung Der Reaktionsmechanismus der Blutgerinnung / Calciumgehalt des Thrombi moleküls / Blutgerinnungs-hemmende Substanzen / Diskussion der klassische Blutgerinnungslehre und Vorschlag einer zusammenfassenden Blutgerinnung theorie.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ge
Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8

Die Chemie der kristallisierten Enzyme

Von J. H. Northrop, Princeton

Die chemische Natur der Enzyme / Urease / Katalase / Pepsinogen / Pepsin / Die proteolytischen Enzyme des Pankreas / Ficase / Papain / Lysozym / Amylase.

Die Enzyme der Desmolyse

Von W. Franke, München

Definition und Funktion / Charakteristik und Einteilung / Zur Theorie der biologischen Oxydation und Oxydoreduktion: Die Frage nach dem Angriffspunkt der Enzyme — Die Theorien der Sauerstoffaktivierung: Ältere Anschauungen. Die Mangantheorie G. Bertrands. Die Peroxydtheorie A. Bachs Die Theorie der Sauerstoffübertragung durch Schwermetall — Die Theorien der Wasserspaltung: Die von M. Traube geschaffenen Grundlagen — Die auf anaerobe Vorgänge beschränkte Theorie A. Bachs — Die neueren unitarischen Auffassungen (F. Batelli und L. Stern, K. Shibata, H. A. Krebs) — Die Theorie der Wasserstoffaktivierung: Vorgeschichte und chemische Grundlagen (H. Wieland) — Zur Frage des Mechanismus — Die Anwendung auf die biologische Oxydation (H. Wieland, T. Thunberg, F. G. Hopkins) — Anhang: Die Radikalkettentheorie / **Die heutige Auffassung vom Mechanismus der Desmolyse:** Das System der Desmolasen — Chemisch-konstitutive Systematik — Systematik auf Grundlage von Wirkungen — Die Desmolasen im Gesamtbild der Zellatmung und -gärung.

Chemisch-konstitutive Ergebnisse an Fermenten

Von H. Theorell, Stockholm

Eisenproteide: Das eisenhaltige Atmungsferment von Warburg — Die Cytochrome — Die Katalasen — Die Peroxydasen / **Kupferproteide / Die Alloxazin-Proteide / Die Pyridin-Proteide.**

Glykogenolyse

Von J. K. Parnas, Lemberg

Chemische Vorbemerkungen / Die Primärreaktionen der Glykogenolyse / Coenzyme / Aktivatoren / Enzymgifte / Enzyme und Co-enzyme / Reversibilitätsfragen / Die Enzymsysteme der Muskelglykogenolyse / Spezielle Enzymchemie der Primärreaktionen / Reaktionszüge und Bilanzen / Glykolyse und Amylolyse / Zusammenfassende Literatur.

Alkoholische Gärung

Von F. F. Nord, New York

Vorstellungen über die Phasenfolge der alkoholischen Gärung / Verhalten und Eigenschaften von Hefesäften / Entdeckung der Zymase und Cozymase / Zur Kinetik der Zellgärung / Ist bei der alkoholischen Zuckerspaltung in der Zelle die Phosphorylierung zwangsläufig? / Grundsätzliche Ausführungen / Mechanismus der Fusariengärung / Vorgänge beim Umbau in der C_3-Reihe / Die Cozymase und ihre Wirkungsweise / Carboxylase und Cocarboxylase / Anwendung von Isotopen in der Biochemie der alkoholischen Gärung.

Kohlensäure-Anhydrase

Von F. J. W. Roughton, Cambridge

Geschichtliches / Der Mechanismus der CO_2-Reaktionen in Abwesenheit von Kohlensäureanhydrase / Durch das Enzym beeinflußte Reaktionen / Messung der Aktivität von Kohlensäureanhydrase und Definition der Einheit / Darstellung und Reinigung des Enzyms / Chemische Eigenschaften / Verteilung und Funktionen in Landwirbeltieren / Vorkommen und Funktionen bei niedrigen Lebewesen / Andere Verwendungen und Anwendungen der Kohlensäureanhydrase.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges.
Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8

Oxydative Gärungen

Von K. Bernhauer, Prag

Die oxydativen Wirkungen der Essigbakterien: Der Zuckerabbau über C_3-Körper und die Essiggärung — Der Zuckerzerfall über die C_3-Körper — Die Oxydation des Alkohols (Essiggärung) und verwandte Prozesse — Einfache Oxydationen der Zuckeralkohole und Zuckerarten — Die Oxydation von Glykolen und Zuckeralkoholen — Die Oxydation von Aldosen zu Zuckercarbonsäuren — Der weitere oxydative Abbau der Zuckermonocarbonsäuren — Der oxydative Abbau der Ketosen — Methodik der bakteriellen Oxydationen: Die Bakterien als Träger der oxydativen Wirkungen — Methoden zur Durchführung der oxydativen Bakteriengärungen — Methoden zur Untersuchung der enzymatischen Wirkungen der Essigbakterien. / **Die oxydativen Pilzgärungen:** Charakteristik der Dissimilationsvorgänge bei den Hauptgruppen der Pilze — Die Hauptformen der oxydativen Pilzgärungen — Die Gluconsäuregärung — Die Kojisäuregärung — Die Fumarsäuregärung — Die Citronensäuregärung — Die Oxalsäuregärung — Methodik der Pilzgärungen: Methoden zur Durchführung der oxydativen Pilzgärungen — Methoden zur Aufklärung der Pilzoxydationen.

Enzymatische Adaptation

Von K. Linderstrøm-Lang, Kopenhagen

Schnelle Adaptation. Adaptation im Phänotyp / Langsame Adaptation. Training (Yudkin). Adaptation im Genotyp.

Fermente und Immunchemie

Von O. Westphal, Heidelberg

Biologische Beziehungen von Immunkörpern zu Fermenten: Das Komplement — Bakteriophagen — Die Abwehrfermente — Frage der Antihormone — Leucotaxin — Fermente als Antigene — Die Antifermente. / **Theoretische Beziehungen von Immunkörpern zu Fermenten / Spezielle Fermente, welche Antigene spezifisch abbauen.**

Enzymologie der Tumoren

Von K. Köhler, Gießen

Enzymatische Stoffwechselvorgänge maligner Tumoren und im tumorkranken Organismus: Proteolytische Enzyme — Arginase — Phosphatasen — Lipase — Diastase (Amylase).

Technologie der Enzyme

Von A. Hesse, München

Tabellarische Übersicht über technisch wichtige Enzymwirkungen / Gärungsindustrien: Übersicht. Geschichtliches — Herstellung von Gärsubstraten durch Enzymwirkungen: Technologisches über Mälzen und Maischen — Enzymchemisches über Mälzen und Maischen — Vergärung von Kohlenhydratlösungen durch Hefe: Bier — Branntwein — Fabrikation von Hefe — Glycerin — Wein — Anoxydative Gärungen mit Bakterien: Milchsäure — Buttersäure — Aceton-Äthylalkohol — Aceton-Butylalkohol — Oxydative Gärungen mit Bakterien und Schimmelpilzen. / **Malzextraktindustrie / Textilindustrie:** Textilveredelung — Wäscherei — Enzyme bei Bearbeitung roher Gespinstfasern. / **Lederindustrie — Fettindustrie — Lebensmittelindustrie:** Milchwirtschaft — Bäckerei — Alkaloidhaltige Genußmittel — Gewürze — Nährmittel und Nährpräparate — Obsterzeugnisse — Süßwaren (Saccharasepräparate) — Aus Malzwürzen hergestellte Getränke (außer Bier) — Durch zelleigene Enzyme beeinflußte Änderungen beim Lagern von Lebensmitteln — Enzymuntersuchungen bei der Lebensmittelüberwachung / **Pharmazeutische Industrie:** Enzympräparate für medizinische Anwendung — Enzyme beim Gewinnen von Drogen — Enzyme beim Gewinnen von Organpräparaten — Enzyme beim Gewinnen von Heilmitteln. / **Riechstoffindustrie / Pflanzliche Farbstoffe / Abwasserreinigung.**

Namenregister — Sachregister

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges.
Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8

ERGEBNISSE DER ENZYMFORSCHUNG

Herausgegeben von Prof. Dr. F. F. Nord und Dozent Dr. R. Weidenhagen

Band I

1932. XI, 377 Seiten. Mit 63 Abb. Preis RM 27.- , Lw. RM 29.—

Band II

1933. XI, 358 Seiten. Mit 58 Abb. Preis RM 28.—, Lw. RM 30.—

Band III

1934. XII, 355 Seiten. Mit 37 Abb. Preis RM 26.—, Lw, RM 28.-

Band IV

1935. XII, 391 Seiten. Mit 19 Abb. Preis RM 29.—, Lw. RM 31.—

Band V

1936. XI, 378 Seiten. Mit 16 Abb. Preis RM 28.50, Lw. RM 30.—

Band VI

1937. IX, 289 Seiten. Mit 41 Abb. Mit Sachregister zu Band I—VI
Preis RM 22.—, Lw. RM 23.60

Band VII

1938. XIV, 437 Seiten. Mit 29 Abb. Preis RM 32.—, Lw. RM 34.—

Band VIII

1939. IX, 324 Seiten. Mit 21 Abb. Preis RM 26.—, Lw. RM 28.—

Die „Ergebnisse der Enzymforschung“ stellen eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten dar, die dem Forscher das weit zerstreute Material zugänglich machen und einen Überblick über spezielle Probleme geben. Die Autoren haben durchgängig auf dem von ihnen dargestellten Gebiet selbst gearbeitet und behandeln den Stoff unter Heranziehung eigener Arbeiten und Vorstellungen. Dadurch kommen die persönliche Eigenart und Einstellung der Verfasser weitgehend zur Geltung. Die gesamte Reihe vermittelt ein eindrucksvolles Bild von der Entwicklung und der Problemlage dieses wichtigen Gebietes der Biochemie.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges.
Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8

In neubearbeiteter 2. Auflage:

KURZES LEHRBUCH DER ENZYMOLOGIE

Von Prof. Dr. Th. Bersin

1939. VIII. 183 Seiten. Mit 32 Abb. Preis RM 11.—, Lw. RM 12.80

Über das, was wir bisher über die Enzyme und ihre Wirkungen wissen, berichtet in ausgezeichneter Weise das kleine Werk von Bersin. Nach Schilderung der allgemeinen Eigenschaften der Enzyme (Aufbau, Darstellung, Dynamik, Biologie) werden die einzelnen Fermente unter Berücksichtigung der letzten Forschungsergebnisse beschrieben. In einem Schlußkapitel wird die Bedeutung der Enzyme für die Atmung, die Ernährung und den Stoffwechsel dargelegt. Begrüßenswert ist es, daß der Verfasser von der Vielheit der enzymologischen Theorien nur jene zur Darstellung gebracht hat, die experimentell am besten fundiert sind. Das Buch, von dem jetzt bereits 2 Jahre nach dem Erscheinen der ersten Auflage eine Neuauflage notwendig wurde, kann wärmstens empfohlen werden. *Deutsche Medizinische Wochenschrift.*

ERGEBNISSE DER VITAMIN- UND HORMONFORSCHUNG

Band I

Herausgegeben von Prof. Dr. L. Ruzicka und Prof. Dr. W. Stepp

1938. XVI, 470 Seiten. Mit 44 Abb. Preis RM 33.—, Lw. RM 34.—

Band II

Herausgegeben von Prof. Dr. L. Ruzicka und Prof. Dr. E. Mellanby

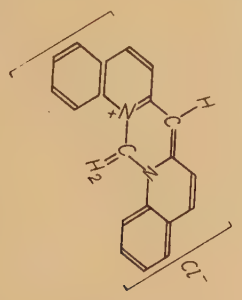
1939. XV, 520 Seiten. Mit Namen- u. Sachregister für Band I u. II und 95 Abbildungen. Preis RM 33.—, Lw. RM 34.—

Band III erscheint demnächst

Mit der Sammlung „Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung" ist der chemischen und biologisch-medizinischen Forschung ein Hilfsmittel von besonderer Bedeutung an die Hand gegeben. In den jährlich erscheinenden Bänden werden die einzelnen Gebiete von Forschern behandelt, die selbst die Entwicklung maßgeblich beeinflußt und gefördert haben. Ziel und Zweck der „Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung" ist, Medizin, Biologie und Chemie, die an der Erforschung der Vitamine in gleicher Weise interessiert und beteiligt sind, zu gemeinsamer Arbeit zu verbinden, die gegenseitiger Annäherung und Anregung dienen soll.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges.
Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8

reszenz des Chinolinrots in wässeriger oder alkoholischer Lösung stellt gemäß den meisten anderen fluoreszierenden organischen Verbindungen eine gewöhnliche normale Flüssigkeitsfluoreszenz dar, die der Stokes-Regel folgt. Weiterhin kann das ganze Lumineszenzspektrum durch jede beliebige, dem Absorptionsspektrum angehörige Wellenlänge erregt werden. Die hier benützten Farbstoffkonzentrationen waren in der Größenordnung von etwa 10^{-3} bis 10^{-4} mol/Ltr., dementsprechend zeigen die Lösungen eine reine Raumfluoreszenz.



Chinolinchlorid.

Das Chinolinrotchlorid weist in seiner Lumineszenzfähigkeit, ähnlich der Mehrzahl aller organischen Fluoreszenzfarbstoffe, eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel auf. Das Maximum der Fluoreszenzbande liegt in wässeriger Lösung bei 5757 ÅE. Geringe Zusätze von Zyklohexanon, Zyklopentanon, Dioxan, Äthylalkohol zu wässerigen Lösungen wirken schon kräftig fluoreszenzerhöhend. Auch bei Zugabe von gelöstem Mannit in Wasser konnte eine leichte Verstärkung der Fluoreszenz festgestellt werden. Diese Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Lösungsmittel zeigt, daß in den Fällen verminderter Emission eine Fluoreszenzlöschung vorliegen muß, deren Ursache durch den Einfluß der Lösungsmittelmoleküle bedingt ist. Das Zustandekommen der Fluoreszenz organischer Moleküle stellt man sich bekanntlich in der Weise vor, daß durch irgendeinen Ringschluß oder durch eine ähnliche Konfiguration der Atome der die Fluoreszenz verursachende Elektronensprung gegenüber Stößen der umgebenden eigenen bzw. Lösungsmittelmoleküle sehr geschützt liegt. Diese Vorstellung ist indes noch sehr mangelhaft und kann die tatsächlichen Verhältnisse noch nicht befriedigend klären. Wenden wir sie auf das Chinolinrotmolekül beispielsweise an. Bei diesem Molekül ist mit größter Wahrscheinlichkeit der Sitz des Fluoreszenzelektrons in der Kohlenstoffbrücke zwischen den beiden Chinolinringen zu suchen. Nun ist durch G. Scheibe und Mitarbeiter[7]) sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß diese organischen Farbstoffmoleküle ebene Gebilde darstellen. Der Elektronensprung im Chinolinrotmolekül wäre dann gegen Stöße, die in der Ebene der Chinolinringe erfolgen, wirksam geschützt. In allen anderen Raumrichtungen hingegen könnten ungehindert Stöße mit dem angeregten Elektron stattfinden und damit die Fluoreszenz unterbinden. Es ist also damit nicht einzusehen, warum das Chinolinrotmolekül so kräftig fluoresziert.

a) Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von Chinolinrotchlorid. Die Temperaturempfindlichkeit der Fluoreszenz ist praktisch Null, selbst beim Erhitzen einer Lösung auf nahezu 100° C konnte keine merkliche Änderung der Intensität festgestellt werden.

b) Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz von Chinolinrotchlorid. Fig. 3 gibt die Abhängigkeit der Fluoreszenzstärke von der eigenen Farbstoffkonzentration wieder (Kurve I).

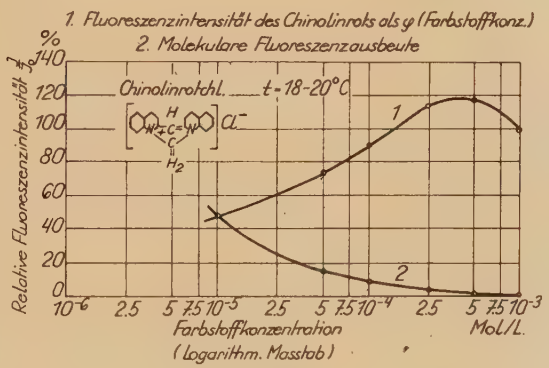


Fig. 3

Die Kurve I weist bis zu einer Konzentration von etwa $c = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. einen kräftigen Anstieg der Intensität auf und beginnt dann langsam wieder abzusinken. Bei größeren Farbstoffkonzentrationen findet sog. Konzentrationsauslöschung statt.

Die Kurve II stellt die „Molekulare Fluoreszenzausbeute" dar. Von Wood und Speas[8]) wurde erstmalig dieser Begriff für fluoreszierende Gase eingeführt. Die beiden Autoren maßen die Fluoreszenzintensitäten von fluoreszierenden Gasen bei verschiedenen Gasdrucken. Durch Division der ermittelten Intensitätswerte durch die

[7]) G. Scheibe, Angew. Chem. **52**, Nr. 42 (1939): Stereoisomerie, Konstitution und Eigenschaften reversibel polymerer Farbstoffe.

[8]) Volmer und Stern, Physik. Z. **20**, 184 (1919).

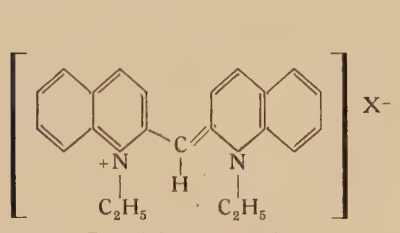
betreffenden Gasdrucke prägten sie den Begriff der molekularen Fluoreszenzausbeute. Diese ist definiert als die Intensität der Fluoreszenzstrahlung bei verschiedenen Konzentrationen bzw. Drucken bezogen auf die gleiche Anzahl von Molekülen, also $I_m = \frac{I}{c}$ oder $I_m = \frac{I}{p}$. Wenn der Emissionsvorgang der fluoreszierenden Gasmoleküle durch die Nachbarmoleküle nicht gestört würde, müßte die molekulare Fluoreszenzausbeute — vorausgesetzt, daß die Absorption mit wachsender Konzentration sich nicht ändert — unabhängig vom Druck sein. Das ist aber auch bei Gasen nicht der Fall; infolge der gegenseitigen Stöße der Gasmolekeln untereinander findet eine teilweise Auslöschung der Fluoreszenz statt. Gleiches gilt ebenso auch bei Flüssigkeiten. Die molekulare Fluoreszenzausbeute klingt daher nach einer *e*-Funktion oder Hyperbel mit wachsender Konzentration allmählich ab.

Für das untersuchte Chinolinrot wurde nun in gleicher Weise die molekulare Ausbeute errechnet (Kurve II).

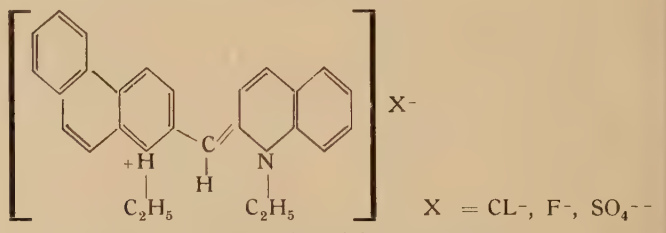
Da die Lösungsmittelmoleküle eine notwendige Vorbedingung für das Auftreten der Fluoreszenz überhaupt sind, dürfen für die sogenannte Konzentrationsauslöschung vermutlich nur die eigenen Farbstoffmoleküle verantwortlich gemacht werden. Bei sehr großen Verdünnungen werden die einzelnen Farbstoffmoleküle durch die sie umgebenden Lösungsmittelmolekeln gegen Störungen geschützt sein.

B. Fluoreszenz polymer gelöster Farbstoffe.

Bei den hier bearbeiteten Farbstoffen handelt es sich um eine Gruppe von Monomethinzyaninen, die im Gegensatz zur Chinolinrot-Reihe in wässerigen Lösungen in reversibel-polymerisierter[9]) Form auftreten. Als typische Vertreter dieser Gruppe wurde das Pseudo-Isozyanin-diäthylchlorid bzw. Sulfat oder Fluorid und das Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid gewählt. Beide Farbstoffe, die in Form wasserlöslicher Salze vorliegen, sind in ihrem physikalischen Verhalten einander sehr ähnlich.



Pseudoiso . . . chl.
F_1 a)



Mononaphto-Pseudoiso . . . chl.
F_2 a')

Die Fluoreszenz dieser Verbindungen ist geknüpft an das Vorhandensein polymerer Moleküle, das Einzelmolekül fluoresziert nicht. Zum Verständnis der Fluoreszenzerscheinungen dieser Farbstoffe muß auf die bisherigen Erkenntnisse über den Bau dieser polymeren Moleküle zurückgegriffen werden. Von G. Scheibe und Mitarbeitern[10]) wurden in verschiedenen Arbeiten der Entstehungsmechanismus dieser Farbstoffpolymerisate weitgehend geklärt. Darnach läßt sich etwa folgende Vorstellung darüber gewinnen:

„Werden diese Farbstoffe in Wasser gelöst, so tritt bei einer für den betreffenden Farbstoff charakteristischen Konzentration die Bildung polymerer Moleküle ein. Unterhalb dieser Grenzkonzentration bildet der Farbstoff in Wasser gewöhnliche monomere Lösungen analog denen von Chinolinrot, bei Überschreitung dieser Konzentration tritt zunächst der Farbstoff zu Doppelmolekülen zusammen[11]), die dann mit wachsender Farbstoffkonzentration sich zu höher polymeren Gebilden zusammenlagern. An dieser Polymerisation sind indes nur die positiven Ionen der Farbstoffmoleküle beteiligt, während die negativen Ionen verhältnismäßig frei beweglich bleiben. Die Zusammenlagerung der einzelnen Moleküle zu hochmolekularen Polymerisaten verändert dabei in grundlegender Weise das Absorptions-

[9]) G. Scheibe, A. Mareis und H. Ecker, Über reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden. Die Naturwiss. **25**, H. 29 (1937).

[10]) G. Scheibe, Reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen. Kolloid-Z. **82**, H. 1 (1938). — G. Scheibe, A. Schöntag, I. Kopske und K. Henle, Eigenschaften reversibler Farbstoffpolymerisate und ihre Bedeutung für die Sensibilisierung der photographischen Platte. Z. wiss. Photogr. **38**, H. 1—3 (1939). a und a': Die beiden Farbstoffe werden im folgenden teilweise mit F_1 und F_2 bezeichnet.

[11]) Dissertation L. Kandler (München 1937); A. Mareis (München 1937); H. Ecker (München 1939); Diplomarbeit H. Ecker (Technische Hochschule München 1937).

spektrum. Neben der gewöhnlichen Absorptionsbande, die der monomolekularen Form des Farbstoffes zugeschrieben werden kann, tritt im langwelligen Teil des sichtbaren Gebietes ein neues äußerst schmales und sehr intensives Absorptionsband auf, welches auf einen sehr geschützten Elektronensprung hinweist und der hochpolymeren Form des Farbstoffes zugeordnet wird. Mit dieser neuartigen Absorptionsbande ist nun eine intensive Fluoreszenz verbunden, die eine echte Resonanzfluoreszenz darstellt, ein bisher in Lösungen noch unbekannter Fall. Über den Aufbau und die Konstitution dieser polymeren Molekeln läßt sich folgendes Bild machen: Es sind lockere, durch van der Waals'sche Kräfte gebundene Polymerisate von positiven Farbstoffionen. Bei dieser Bindung spielen die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste eine wesentliche Rolle[12]). Vermutlich legen sich die ebenen Farbstoffmoleküle geldrollenähnlich aufeinander und formen so fadenförmige Gebilde[13]), die durch die Ionenladungen in Lösung gehalten werden und die auch außerordentlich viel Wasser immobilisieren können. Hierdurch erklärt sich einerseits die große Beständigkeit dieser kolloiden Lösungen und die je nach Konzentration bis zur Gelatinierung führende hohe Viskosität. Die Polymerisation selbst ist ein reversibler Vorgang; beim Erwärmen depolymerisieren solche Lösungen, beim Abkühlen erscheinen alle früheren Eigenschaften wieder. Der die Resonanzfluoreszenz bedingende Elektronensprung verdankt also seine Entstehung der Zusammenlagerung der einzelnen Farbstoffmoleküle zu einem Polymerisat. Die Frage nach dem Sitz dieses Elektronensprunges ist schwer zu beantworten. Wahrscheinlich sind die π-Elektronenwolken der aromatischen Ringe und konjugierten Ketten, die ja auch die reversible Polymerisation bedingen, für die Lichtabsorption und Fluoreszenz verantwortlich. Die am Aufbau eines solchen Polymerisates beteiligten π-Elektronen der einzelnen Farbstoffmoleküle sind nicht mehr unabhängig voneinander, sondern verschmelzen zu einer Absorptions- und Fluoreszenzeinheit, wie durch experimentelle Nachweise von den schon erwähnten Autoren gezeigt werden konnte[14])."

Die Resonanzfluoreszenz ist eine echte Fluoreszenz, denn die Strahlung wird nach allen Seiten gleichmäßig wieder ausgesandt. Außerdem zeigt die Fluoreszenzbande eine merkliche Verbreiterung gegenüber der eingestrahlten Wellenlänge und schließlich ist ihre Erregung, auch durch kurzwelliges Licht (siehe wie bei Chinolinrot) des Spektrums möglich. Es kann sich also hiermit nicht etwa um eine nur selektive Reflexion des Farbstoffs handeln.

Die Tatsache der Resonanzfluoreszenz beim Pseudo-isozyanin-diäthylchlorid bedeutet, daß praktisch keine Kopplung des Lichtabsorptionsaktes mit Schwingungen in den Molekülen besteht. Bei genauerer Untersuchung der Fluoreszenz stellt sich heraus, daß das zwar für den größten Teil der eingestrahlten Lichtenergie gilt, daß aber doch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Schwingungen angeregt werden können, so daß ein Teil des eingestrahlten Lichtes, wie bei einer gewöhnlichen Fluoreszenz, mit einer um ein Schwingungsquant verminderten Frequenz wieder ausgestrahlt wird (Regel von Stokes). Neben der Resonanzfluoreszenzbande tritt nämlich mehr oder weniger stark und von ihr deutlich getrennt auch eine erhebliche breitere rote Bande auf, deren Maximum um etwa 1150 cm^{-1} nach dem Rot verschoben ist. Dieser Abstand bleibt gleich, unabhängig von der Natur der polymerisierten Farbstoffe, bei denen das Polymerisationsband an verschiedenen Stellen des Spektrums liegt. Auch diese Bande im Rot kann durch kurzwelliges Licht erregt werden, und zwar erscheint sie um so stärker, je kurzwelliger das erregende Licht ist.

Die Fluoreszenz der polymeren Lösungen ist bei den hochviskosen Lösungen eine reine Oberflächenfluoreszenz, da das eingestrahlte Licht schon von den obersten Schichten restlos absorbiert wird. Bei den niedriger viskosen Lösungen tritt auch eine schwache Raumfluoreszenz auf.

Das Maximum der Resonanzfluoreszenz liegt bei Pseudo-isozyanin-diäthylchlorid bei 17450 cm^{-1}, bei Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid bei 17030 cm^{-1}, das entspricht den Wellenlängen $\lambda = 5730$ ÅE und $\lambda = 5870$ ÅE. Die Fluoreszenz des Mononaphtofarbstoffes ist demnach etwas nach längeren Wellenlängen verschoben, auch ist die Halbwertsbreite der Resonanz-

[12]) G. Scheibe, Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursachen. Angew. Chem. **50**, 212 (1937). — G. Scheibe, Reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen. Kolloid-Z. **82**, H. 1 (1938).

[13]) G. Scheibe und L. Kandler, Anisotropie organischer Farbstoffmoleküle, mit Nebenvalenzbindung als Energieüberträger. Die Naturwiss. **26**, 412 (1938).

[14]) G. Scheibe, A. Mareis und H. Ecker, Über reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen. Die Naturwiss. **25**, H. 29 (1937).

bande größer als bei Pseudoisozyanin-diäthylchlorid.

In alkoholischen Lösungen fluoreszieren die genannten Farbstoffe nicht. Durch die Anlagerung der Alkoholmoleküle an die Kohlenwasserstoffreste wird eine Polymerisation verhindert und damit die polymere Fluoreszenz.

Der Einfluß verschiedener Anionen im Farbstoffmolekül auf die Fluoreszenzfähigkeit konnte noch nicht eindeutig erfaßt werden. Schon früher wurde beobachtet, daß die polymeren Farbstoffe mit verschiedenen Anionen verschieden stark fluoreszieren, so lumineszient am kräftigsten das Chlorid des Pseudo-isozyanin-Farbstoffes, nur wenig schwächer das Sulfat, bedeutend geringer hingegen das Fluorid des Farbstoffes. Man darf dies aber vermutlich nicht nur auf eine verschieden starke Fluoreszenzlöschwirkung der Anionen zurückführen, denn gerade das F^--Ion wirkt im Gegensatz zu den übrigen Halogenionen am wenigsten löschend auf die Fluoreszenz organischer Farbstoffe ein, wie durch zahlreiche Versuche schon nachgewiesen worden ist. Bei der großen Empfindlichkeit der Fluoreszenz der polymeren Farbstoffe auf Fremdstoffzusätze, wie im weiteren Verlauf der Arbeit noch gezeigt wird, könnte vielleicht auch eine bei der Synthese mitgeschleppte Verunreinigung den Grund zu der sehr stark verminderten Lumineszenz des Pseudoisozyanin-diäthylfluorids liefern.

Die Fluoreszenzausbeute der polymerisierten Lösungen, definiert durch:

$$A = \frac{\text{emittierte Energie}}{\text{absorbierte Energie}},$$

ist nicht besonders groß. Nach unveröffentlichten Messungen von A. Schöntag ergibt sich für eine Lösung von Pseudo-isozyanin-diäthylchlorid der Farbstoffkonzentration $c = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. eine Ausbeute von 10—15 Proz., also etwa wie bei Anthrazen mit 20 Proz.

a) Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz: Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz folgt bei dieser Körperklasse einem grundsätzlich anderen Mechanismus als dem bei monomolekularen Farbstoffen. Während dort, wie am Chinolinrot gezeigt wurde, die Fluoreszenzausbeute abhängig ist von der je nach der Temperatur bedingten Zahl der Zusammenstöße der Molekeln in der Lösung, mithin also bedingt ist durch einen Fluoreszenzlöscheffekt am Einzelmolekül, wird hier die Ausbeute bestimmt durch die Konzentration der vorhandenen Polymerisate. Wie frühere Arbeiten erwiesen haben, entspricht die Absorption dieser Farbstoffe bei höherer Temperatur vollkommen derjenigen von sehr verdünnten wässerigen bzw. alkoholischen Lösungen beliebiger Konzentration. Hier sind also die Polymerisate wiederum völlig in die Einzelmoleküle infolge der Temperaturstöße zerfallen, und daher ist auch jede Fluoreszenz unterbunden. Zwischen den beiden Extremen, nämlich höchste Polymerisation und völlige Depolymerisation, können nun je nach Maßgabe der Temperatur verschiedene Molekülgrößen durchlaufen werden, und zwar als reversibler Vorgang. Das zeigt ja auch die mit wachsender Temperatur abnehmende Viskosität der Lösungen an. Wir wissen nun weiterhin, daß bei einer bestimmten festgehaltenen mittleren Temperatur innerhalb einer Lösung polymerer Farbstoffe verschiedene Molekülgrößen miteinander im Gleichgewicht stehen, was aus den schon angeführten Absorptionskurven hervorgeht, die neben dem polymeren Band immer auch noch Banden der bi- und monomolekularen Form des Farbstoffes aufweisen, wenn auch von viel geringerer Intensität. Für die Fluoreszenz kommt immer der monomolekulare Anteil der Farbstoffkonzentration in Wegfall. Bei Erhöhung der Temperatur verschiebt sich aber dieses Gleichgewicht immer mehr zugunsten der monomolekularen Moleküle. Die Fluoreszenz muß dementsprechend absinken. Dieser Temperatureffekt ist im Gegensatz zu den Verhältnissen bei monomer gelösten Farbstoffmolekülen stark abhängig von der Konzentration der Lösung. So nimmt die Temperaturempfindlichkeit mit abnehmender Konzentration beträchtlich zu. Bei Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid $c = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. ergibt sich z. B. ein Fluoreszenzgradient der Temperatur von ~ 1 bis 2 Proz. pro ^{0}C, während für eine Farbstoffkonzentration $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. dieser Betrag bis zu 5—10 Proz. pro ^{0}C anwächst. Besonders temperaturempfindlich sind alkalische oder saure Lösungen dieser Konzentration. Hierbei ergibt sich eine Änderung der Fluoreszenzintensität von 10—15 Proz. bei Temperaturänderung um 1^{0}C. Bei Pseudo-isozyanin-diäthylchlorid

$c = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. und $c = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr., also bei den hochviskosen Lösungen, ist die Temperaturempfindlichkeit sehr klein, sie beträgt etwa 0,5 Proz. pro 1^{0}C. Bei Pseudo-isozyanin-diäthylchlorid $c = 0{,}8 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. liegt sie in der Größenordnung von 1—2 Proz. pro 1^{0}C, ähnlich wie bei Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid $c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr.

Ganz allgemein kann also festgestellt werden, daß mit abnehmender Konzentration die Temperaturempfindlichkeit zunimmt. Die Erklärung

dazu ist einfach: In hochviskosen Lösungen ist die Zahl der Zusammenstöße sehr stark herabgesetzt; es bedarf daher größerer Temperaturerhöhungen, um die Riesenmoleküle durch Stöße zu verkleinern.

b) Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz:

1. Pseudo-isozyanin-diäthylchlorid und -Sulfat.

Die Fig. 4 und 5 vermitteln ein Bild der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration. Konzentrationserhöhung innerhalb eines bestimmten Konzentrationsgebietes ruft hier,

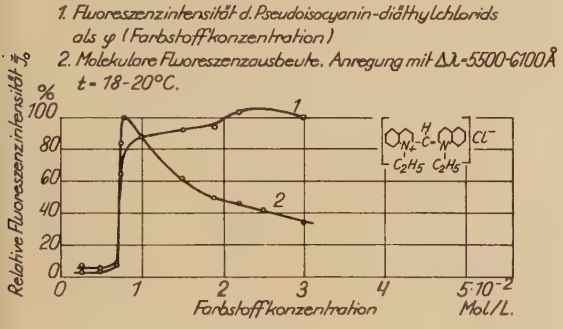


Fig. 4

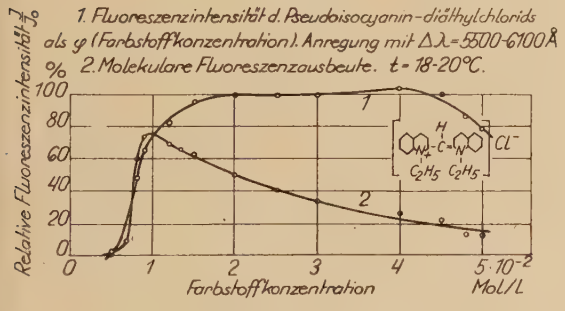

1. Fluoreszenzintensität d. Pseudoisocyanin-diäthylchlorids als φ (Farbstoffkonzentration). Anregung mit Δλ=5500-6100 Å
2. Molekulare Fluoreszenzausbeute. t = 18-20°C.
Relative Fluoreszenzintensität
Farbstoffkonzentration
Mol/L

Fig. 5

ähnlich wie bei den monomer gelösten fluoreszierenden Substanzen, Steigerung der Fluoreszenzintensität hervor. Die Betrachtung der Kurven zeigt, daß im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Chinolinrot der Aufbau der Fluoreszenz bis zur nahezu vollen Intensität sich innerhalb eines sehr kleinen Konzentrationsintervalls vollzieht. Einer Konzentrationserhöhung um das Doppelte entspricht hier eine Fluoreszenzzunahme etwa um das 20—50fache. Die Erklärung für dieses nahezu sprunghafte Ansteigen der Fluoreszenz liegt in dem sprunghaften Einsetzen der Polymerisation bei einer Farbstoffkonzentration von $c = \sim 0{,}7 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. Bei dieser Konzentration erstarrt die Lösung zu einer Gallerte, infolge der Bildung polymerer Moleküle[15]). Gleichzeitig setzt damit die intensive Resonanzfluoreszenz ein. Auch in den Kurven der molekularen Fluoreszenzausbeute kommt dieser steile Anstieg gut zum Ausdruck (Kurven 2). Von etwa $c = 1$ bzw. $2 \cdot 10^{-2}$ bis $c = 2$ bzw. $3 \cdot 10^{-2}$ ist die Intensitätszunahme nurmehr sehr gering. Eine weitere Steigerung der Konzentration hat nun wieder eine Abnahme der Fluoreszenzintensität zur Folge. Die Ursache dieser Löschung ist wie beim Chinolinrot in der gegenseitigen Beeinflussung der polymeren Moleküle untereinander zu suchen; es liegt also eine Konzentrationsauslöschung wie beim Chinolinrot vor.

2. Mononaphto - Pseudoisozyanin - diäthylchlorid:

Vom Farbstoff F_2 wurde eine systematische Untersuchung der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Konzentration über einen größeren Konzentrationsbereich der beschränkten Löslichkeit halber nicht vorgenommen. In Fig. 6 sind nur die Intensitätswerte bei drei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen angeführt. Man ersieht

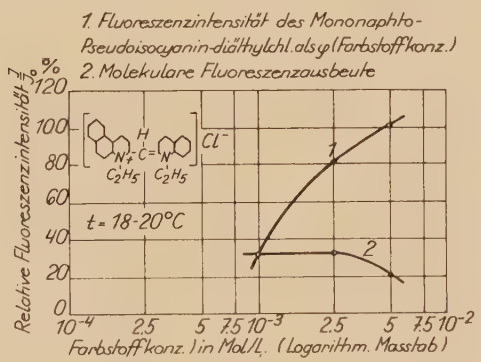

1. Fluoreszenzintensität des Mononaphto-Pseudoisocyanin-diäthylchl. als φ (Farbstoffkonz.)
2. Molekulare Fluoreszenzausbeute
t = 18-20°C
Relative Fluoreszenzintensität
Farbstoffkonz.) in Mol/L. (Logarithm. Maßstab)

Fig. 6

daraus, daß die Fluoreszenz noch im Aufbau begriffen ist, weiter fällt auf, daß dieser Intensitätsanstieg beim Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid viel weniger steil als in den vorhergehenden Fällen verläuft. Das hat seine Ursache darin, daß die Polymerisation viel weniger sprunghaft einsetzt. Obwohl der Farbstoff F_2[16]) in vieler Beziehung dem Farbstoff F_1 sehr ähnlich ist, finden sich doch gewisse Unterschiede zwischen beiden Stoffen. So setzt vor allem die Polymerisation schon bei beträchtlich kleineren Farbstoffkonzentrationen ein als bei F_1. Der

[15]) L. Kandler, Dissertation (Technische Hochschule München 1937).

[16]) H. Ecker, Dissertation (Technische Hochschule München 1939).

Grund dafür liegt vermutlich in der durch den anellierten Phenylring vergrößerten Wolke der π-Elektronen, die eine Verstärkung der gegenseitigen Nebenvalenzkräfte bewirkt, so daß schon bei größerem Abstand der polymeren Moleküle (entsprechend der geringeren Farbstoffkonzentration) eine Zusammenlagerung zu einem Polymerisat ermöglicht wird.

II. Abschnitt.

Die Beeinflussung der Fluoreszenz monomer gelöster fluoreszierender Monomethin-zyanine durch Fremdstoffzusätze.

I. Die Fluoreszenz von Chinolinrot in Abhängigkeit von zugefügten H^+- und $(OH)^-$-Ionen.

Allgemeines: Die Fluoreszenzfähigkeit in Wasser gelöster fluoreszierender Farbstoffe wird weitgehend bestimmt durch den Solvatationszustand der gelösten Moleküle. Nun ist bekannt, daß der Solvatationszustand solcher Lösungen, vor allem, wenn es sich um Elektrolyte handelt, in beträchtlicher Weise durch Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration beeinflußt werden kann. Jede Veränderung des p_H wird daher eine Änderung der Fluoreszenzverhältnisse nach sich ziehen. So zeigt sich, daß die Fluoreszenz von Elektrolyten eine Funktion des p_H ist[17], [18]). Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Fluoreszenz kann dabei verschiedener Art sein, so kann neben einer Veränderung der Fluoreszenzintensität im positiven oder negativen Sinne auch eine mehr oder minder große Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden bewirkt werden. Die Fälle, in denen durch Zugabe von Säuren oder Basen zu den betreffenden Lösungen chemische Umsetzungen stattfinden, etwa die Bildung von Salzen und damit Veränderungen der Absorption und Fluoreszenz, mögen hier außer acht gelassen werden. Oft ist aber auch bei größeren Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration keine merkliche Verschiebung der spektralen Lage von Absorption und Fluoreszenz festzustellen. In anderen Fällen hingegen zeigen sich besonders eindrucksvolle Verschiebungen der Fluoreszenzbanden durch Variation des p_H. Ein treffendes Beispiel dieser Art stellt z. B. das Methylakridon[19]) dar; die blauviolette Fluoreszenz dieser in Wasser gelösten Verbindung läßt sich durch Säure oder Basenzusatz in charakteristischer Weise nach längeren oder kürzeren Wellen hin verschieben. Von J. Eisenbrand[20]) konnte gezeigt werden, daß die Fluoreszenzintensität von Elektrolyten keine eindeutige Funktion der Konzentration ist, auch nicht das Maximum der Fluoreszenz, das, wie man erwarten würde, eindeutig durch eine bestimmte Konzentration festgelegt sein sollte. Der gleiche Verfasser und vor ihm schon andere konnten weiter zeigen, daß bei vielen fluoreszierenden Elektrolyten eine enge Übereinstimmung der p_H-Kurven der Fluoreszenz mit denen der Dissoziationskonstanten als Funktion des p_H vorliegt. Sie haben damit einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Dissoziation in der Lösung bei vielen Elektrolyten festgestellt.

In welcher Weise muß nun der Einfluß des p_H auf die Fluoreszenzverhältnisse beim Chinolinrot verstanden werden? Die Fluoreszenz dieses Farbstoffes unterliegt verschiedenen fluoreszenzändernden Mechanismen. Einmal handelt es sich um eine spezifische Fluoreszenzlöschwirkung der zugesetzten $(OH)^-$- bzw. der H^+-Ionen (ein bisher unseres Wissens noch nicht beobachteter Fall) und zum andern um eine nicht echte Fluoreszenzlöschung, infolge chemischer Veränderung der eigenen Farbstoffmoleküle durch die zugeführten Wasserstoffionen bei größeren Wasserstoffionenzentrationen.

Die folgende Fig. 7 vermittelt ein Bild der Fluoreszenzverhältnisse in Abhängigkeit vom zugesetzten p_H der Lösung bei Chinolinrot (Kurve I). Kurve II gibt die Gesamtabsorption der Farb-

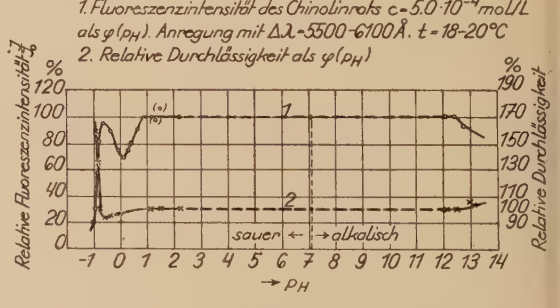


Fig. 7

[17]) L. I. Desha, R. E. Sherill und L. M. Harrison, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1493 (1926). (Fluorometry. II. The relation between fluorescence and Hydrogen-Ion Concentration.)

[18]) F. Vlès, Le Problème de la Stabilité moleculaire en fonction du p_H (Extrait du Bulletin de l'Association Amicale des Ingénieurs chimistes diplomés de L'institut de Chimie de Strassbourg, Juin 1937).

[19]) A. Schöntag und H. Fischer, Die Fluoreszenz des Methylacridons und ihre Beeinflussung durch elektrische Atomfelder. Z. physik. Chem. Abt. B **39**, 411 (1938).

[20]) J. Eisenbrand, Die Bestimmung von Dissoziationskonstanten fluoreszierender Stoffe durch quantitative Fluoreszenzmessungen. Z. physik. Chem. Abt. A **144**, 441 (1929).

stofflösung als $f(p_H)$ wieder. Als Ordinate ist hierin die relative Durchlässigkeit aufgetragen. Die Konzentration der Chinolinrotlösung betrug $c = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr.

Im folgenden werden an Hand der Fig. 7 die Erscheinungen durchbesprochen.

a) Sauerer p_H-Bereich.

Der Verlauf der Fluoreszenzintensität als $f(p_H)$ zeigt vom Neutralpunkt an bis etwa $p_H = \sim 1$ ein Gebiet ausgesprochener Einflußlosigkeit der zugesetzten H^+-Ionen. Diese große Unempfindlichkeit der Chinolinrotfluoreszenz gegenüber beträchtlichen Mengen an zugeführter Säure steht im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den polymerisierten Monomethinzyaninen, die eine sehr große Empfindlichkeit gegenüber Säuren aufweisen. Entsprechend verhält sich auch die Gesamtabsorption in Kurve II; sie verläuft bis zu $p_H \sim 1$ vollkommen horizontal. Es liegt also hier innerhalb dieses p_H-Bereiches ein sogenanntes Gebiet optischer Konstanz vor. In Anlehnung an frühere von G. Kortüm und Mitarbeitern[21]) ausgeführte Untersuchungen über die Struktur elektrolytischer Lösungen läßt sich hier feststellen, daß innerhalb dieses erwähnten p_H-Bereiches die elektrostatischen Kraftwirkungen der zugeführten Wasserstoffionen noch nicht ausreichen, um die Solvatationsverhältnisse der Farbstoffmoleküle maßgeblich zu verändern und damit auch eine Änderung der Fluoreszenzverhältnisse herbeizuführen. Innerhalb dieses Gebietes herrscht also praktisch nur eine Wechselwirkung zwischen den positiven Farbstoffionen und den Lösungsmittelmolekülen. Man spricht hier vom Vorhandensein einer Auslöschungsschwelle oder eines Schwellenwertes für den Beginn der Löschung. Von Banow[22]), Wawilow und Kortüm[23]) usw. wurde auf das Vorhandensein solcher Auslöschungsschwellen bei der Fluoreszenzlöschung durch einige Elektrolyte hingewiesen. Bei der Fluoreszenzlöschung von Gasen ist eine derartige Erscheinung nicht bekannt.

Fluoreszenzlöschung durch H^+-Ionen:

Bei $p_H \sim 0{,}9$ beginnt die Fluoreszenzintensität beträchtlich abzusinken. Ohne Kenntnis der beigefügten Absorptionskurve wäre man geneigt, diese Fluoreszenzlöschung einem Entfärbungsvorgang des Farbstoffes durch die H^+-Ionen zuzuschreiben. Nun zeigt aber die Kurve der relativen Durchlässigkeit ganz eindeutig, daß dieser Fall nicht vorliegt, denn die Durchlässigkeit nimmt sogar ab. Falls es sich um eine Entfärbung innerhalb dieses Gebietes handeln würde, müßte die relative Durchlässigkeit ansteigen. Dies ist aber nicht der Fall. Es liegt also eindeutig sogenannte echte Fluoreszenzlöschung vor.

Trägt man den Verlauf der Fluoreszenzintensität von $p_H = 0{,}9$ bis $p_H = 0{,}1$ als Funktion der tatsächlich zugesetzten Wasserstoffionenkonzentration in mol/Litern auf, so ergibt sich das Bild der Fluoreszenzlöschkurve in Fig. 8.

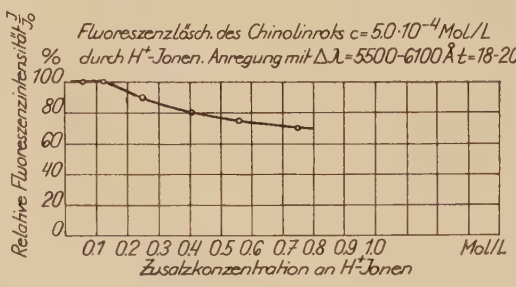


Fig. 8

Über den möglichen Mechanismus dieser Fluoreszenzlöschung durch H^+-Ionen läßt sich etwa folgende Vorstellung entwickeln:

Die fluoreszierenden Farbstoffionen sind in wässeriger Lösung hydratisiert, ebenfalls sind die den Lösungen zugesetzten Wasserstoffionen meist nicht isoliert vorhanden, sondern größtenteils an Wasser unter Bildung von H_3O^+-Ionen gebunden. Vor allem werden sich an den positiv geladenen Stickstoffen der Chinolinkerne die Wasserdipole anlagern und so den vermutlichen Sitz des Fluoreszenzelektrons, nämlich den Kohlenstoff, in der Methinbrücke zwischen den Chinolinkernen umgeben. Bei geringen Konzentrationen an zugesetzten Wasserstoffionen wird die Solvathülle der Farbstoffmoleküle noch nicht wesentlich beeinflußt werden. Erhöhen wir aber die Wasserstoffionenkonzentration, so werden die noch unsolvatisierten H^+-Ionen mit den Wasserdipolen in Wechselwirkung treten und diese teilweise an sich reißen unter Bildung von H_3O^+-Ionen (Gleichgewicht zwischen H^+ und H_2O). Ein teilweiser Entzug der Solvathülle wirkt sich aber wie eine Erhöhung der Farbstoffionenkonzentration aus, da jetzt eine größere Anzahl der unsolvatisierten positiven Farbstoffionen in der Volumeneinheit Platz hat. (Erhöhung der „effektiven Farbstoffkonzentration", eine Art

[21]) G. Kortüm, Z. physik. Chem. **40**, 431 (1938).
[22]) A. W. Banow, Z. physik. Chem. Abt. A **163** und **164**, 172 (1933).
[23]) Siehe Fußnote 1.

Aussalzeffekt[24]).] Durch die Kurve II in Fig. 7 wird diese Vermutung bestätigt. Die relative Durchlässigkeit der Farbstofflösung nimmt im Bereich der Löschwirkung der Wasserstoffionen stetig ab. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß diese Erhöhung der „effektiven Farbstoffkonzentration" zu einer Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz führt [Polymerisationstheorie der Fluoreszenzlöschung[25])]. Wir dürfen hier also mit Bestimmtheit eine Aggregation der Farbstoffmoleküle annehmen, allerdings nicht im Sinne einer wirklichen Polymerisation, wie etwa bei Pseudo-isozyanin-diäthylchlorid oder bei Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid. Es handelt sich hier nur um eine Art Schwarmbildung der Farbstoffmoleküle des Chinolinrots. Die Schwellenwertkonzentration liegt bei $c \sim 0{,}12$ mol/Ltr.; das entspricht einem Verhältnis der Schwellenwertkonzentration zur Farbstoffkonzentration von

$$\frac{c_0}{c} \sim \frac{240}{1}.$$

Der weitere Verlauf der Intensitätskurve in Abhängigkeit vom p_H der Lösung ergibt dann wieder ein kräftiges Ansteigen der Fluoreszenz von $p_H \sim 0{,}1$ nach noch kleineren Werten hin bis auf etwa 95 Proz. des ursprünglichen Wertes vor Beginn der Löschung. Wie aus der Kurve ersichtlich ist, besteht also auch beim Chinolinrot kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Fluoreszenzstärke und p_H, denn die gleiche Fluoreszenzintensität entspricht bei festgehaltener Farbstoffkonzentration verschiedenen Werten der Zusatzkonzentration an H^+-Ionen. Eine plausible Erklärung für diesen Wiederanstieg der Fluoreszenz ließ sich noch nicht finden.

Von $p_H = -0{,}8$ nimmt die relative Durchlässigkeit des Farbstoffs zu. Das ist ein Beweis dafür, daß der Farbstoff bei dieser Wasserstoffionenkonzentration allmählich entfärbt wird. Die damit verbundene Intensitätsabnahme der Fluoreszenz beruht also auf einem völlig anderen Mechanismus. Auffallend ist die große Menge an H^+-Ionen, die nötig ist, um die Entfärbung des Farbstoffes einzuleiten. Für den Beginn der Entfärbung errechnet sich das Verhältnis der molaren Wasserstoffionenkonzentration c_0 zur molaren Farbstoffkonzentration c_f zu: $\frac{c_0}{c_f} \sim \frac{10^4}{1}$. Auf ein Mol Farbstoff Chinolinrot treffen also rund 10000 Mole Wasserstoffionen, um eine merkliche Entfärbung des Farbstoffes zu bewirken. Die Empfindlichkeit des Chinolinrotes gegenüber Säuren ist damit sehr gering. Vergleichen wir hiermit, die Ergebnisse des nächsten Abschnittes vorwegnehmend, die Empfindlichkeit der polymerisierten Monomethinzyanine, so wird dies besonders deutlich. Dort genügt etwa ein Mol Wasserstoffionen auf ein Mol Farbstoff schon, um eine merkliche Entfärbung zu erhalten. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß der Mechanismus der Entfärbung im Umklappen der Doppelbindungen des Kohlenstoffes in der Methinbrücke zwischen den Chinolinkernen zu suchen ist. Die Ursache dieser geringen Säureempfindlichkeit scheint der Ringschluß der beiden Chinolinkerne zu bilden.

b) Alkalischer p_H-Bereich:

Fluoreszenzlöschung durch OH^--Ionen:

Vom Neutralpunkt bis etwa $p_H = 12{,}5$ (siehe Kurve I) macht sich keinerlei Einfluß der zugesetzten (OH^-)-Ionen bemerkbar, auch hier also wieder ein Gebiet optischer Konstanz. Bei $p_H \sim 12{,}5$ setzt dann eine echte Fluoreszenzlöschung durch die $(OH)^-$-Ionen ein. In Fig. 9 ist dieser Kurventeil in der üblichen Weise der Löschkurven nochmals angeführt. Die Fluoreszenzlöschung des Chinolinrots vermittels der OH^--Ionen ließ sich leider nicht bei noch größeren Zusatzkonzentrationen verfolgen, da dann der Farbstoff zerstört wird.

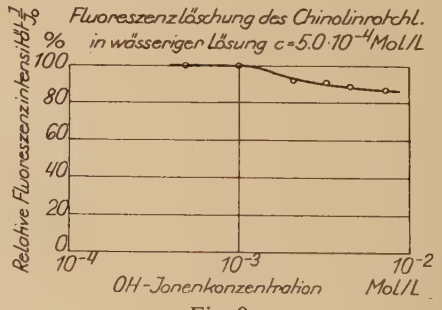


Fig. 9

Die beigefügte Kurve der relativen Durchlässigkeit bleibt über das ganze Gebiet des Löschbereiches der Kurve I auf konstantem Wert. Die Absorptionsverhältnisse des fluoreszierenden Systems erfahren also durch die zugesetzten $(OH)^-$-Ionen keine Änderung, es handelt sich tatsächlich um eine echte Fluoreszenzlöschung. Über den möglichen Mechanismus dieser Fluoreszenzlöschung wird an späterer Stelle berichtet.

[24]) A. W. Banow, Z. Physik **64**, 121 (1930); Z. physik. Chem. Abt. A **163**, 172 (1933). Der Ausdruck „effektive Farbstoffkonzentration" wurde von Banow geprägt.

[25]) Auf die Diskussion der Fluoreszenzlöschtheorien wird in einem späteren Abschnitt noch näher eingegangen werden.

Für den Beginn der Löschung beläuft sich das Verhältnis von Fremdstoffkonzentration c_0 zur Farbstoffkonzentration c_f zu $\frac{c_0}{c_f} \sim \frac{2}{1}$.

Den letzteren Messungen am Chinolinrot haftet eine gewisse Ungenauigkeit an, verursacht durch ein eigenartiges Verhalten der neutralen und alkalischen Chinolinrotlösungen. Aus diesen Lösungen scheidet sich immer nach Ablauf von etwa 2—3 Stunden nach ihrer Herstellung eine grau-weißliche Substanz ab; verbunden damit ist ein Rückgang der Fluoreszenzfähigkeit. Die Ursache dafür scheint eine bei der Synthese dieses Farbstoffes mitgeschleppte Verunreinigung zu sein[26]). Mit dem Absinken der Lumineszenz tritt gleichzeitig eine schwache Farbveränderung zutage. Nach etwa 2—3tägigem Stehen ist die Fluoreszenzfähigkeit einer solchen Lösung weitgehendst zerstört. Dieser Vorgang ist kein photochemischer Zersetzungsprozeß[27]), denn er findet in gleicher Weise auch bei völliger Dunkelheit statt. Saure Lösungen — es genügen schon Spuren von Säuren — sind hingegen derartigen Veränderungen nicht unterworfen; sie sind praktisch auf unbegrenzte Zeit haltbar. Um eine dauernd konstante Vergleichslösung während der Dauer einer Meßreihe zu erhalten, wurde daher die Vergleichslösung ganz schwach angesäuert. Die Fluoreszenzintensität ändert sich dadurch nicht (siehe Fig. 7, sauerer p_H-Bereich). Durch die Ausscheidung dieser unbekannten Substanz wird ein gewisser Teil des eingestrahlten Lichtes als Streustrahlung mitgemessen und täuscht dann einen geringeren Löschgrad vor. Um diesen Fehler möglichst zu vermeiden, mußten daher während einer Meßreihe die Lösungen öfters durch frische Lösungen ersetzt werden. (Gleiches gilt auch für die Löschversuche bei Chinolinrot mit Brenzkatechin.)

II. Die Fluoreszenzlöschung des Chinolinrots durch organische Fremdstoffe.

Die Fluoreszenz des Chinolinrots kann durch eine Reihe von organischen Substanzen gelöscht werden. Auf der Suche nach besonders kräftigen organischen Löschern fanden sich als sehr gut dazu geeignet die Phenole, Dioxybenzole und Trioxybenzole. Diese genannten Stoffe stellen nur sehr schwache Elektrolyte dar; es besteht dementsprechend wenig Gefahr, daß der Farbstoff dadurch aus der Lösung ausgeflockt wird. Orientierende Vorversuche ergaben ein ziemlich gleichmäßiges Verhalten dieser Löschsubstanzen in bezug auf ihre Löschwirkung. Für die exakt am Chinolinrot vorgenommenen Löschversuche kam das Brenzkatechin zur Verwendung. Die fluoreszenzlöschende Wirkung dieses Stoffes wurde an drei verschiedenen Konzentrationen des Chinolinrots in wässeriger Lösung untersucht. Daneben wurde auch das Methylakridon als eine allerdings nur sehr schwach löschende organische Substanz gefunden.

Alle diese angeführten Löschsubstanzen verändern in keiner Weise die chemische Konstitution des gelöschten Farbstoffes, ihre fluoreszenzlöschende Wirkung beruht damit auf einer reinen Inhibitorwirkung[28]) [siehe Fluoreszenzlöschung[29])] (relative Durchlässigkeit bleibt konstant).

Fluoreszenzlöschung mit Brenzkatechin:

Aus Gründen der Meßgenauigkeit wurden zur Messung Farbstoffkonzentrationen gewählt, die eine entsprechend hohe Fluoreszenzintensität lieferten. Wie die Konzentrationsabhängigkeit der Chinolinrotfluoreszenz zeigt (siehe Fig. 3) liegt eine dieser Konzentrationen $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. in einem Gebiet, in dem der Farbstoff bereits leichte Selbstauslöschung der Fluoreszenz aufweist.

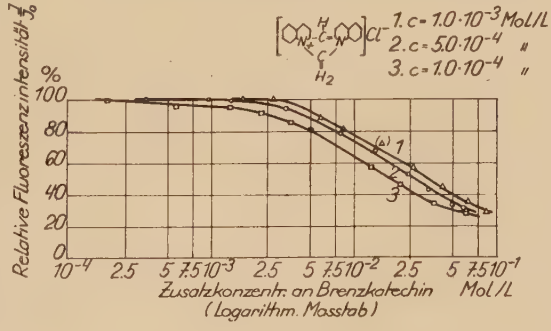


Fig. 10

An Hand der Fig. 10 seien nun die Ergebnisse durchbesprochen. In eindeutiger Weise ergibt sich aus den drei Löschkurven eine beträchtliche Abhängigkeit der Löschwirkung von der Farb-

[26]) Ein später von E. Wiest synthetisiertes Chinolinrot zeigte diese Erscheinung nur in viel geringerem Umfange.

[27]) Bei intensiver Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder auch direktem Sonnenlicht wird der Farbstoff schon nach kurzer Zeit völlig zersetzt.

[28]) Siehe Fußnote 1.

[29]) Siehe Fußnote 1.

stoffkonzentration[30]). Der Beginn einer eben merklichen Löschung, also der Schwellenwert, rückt mit wachsender Farbstoffkonzentration nach größeren Zusatzkonzentrationen des Fremdstoffes hin. Greift man eine beliebige Fremdstoffkonzentration heraus, so findet man, daß je nach der Farbstoffkonzentration der Löschgrad ein verschiedener ist, und zwar wird die Löschung um so stärker, je verdünnter die betreffende Lösung ist. In der folgenden Tabelle I sind für eine bestimmte Farbstoffkonzentration die betreffenden Löschwerte eingetragen, gleichzeitig sind dort auch die Verhältnisse: molare Farbstoffkonzentration zu molarer Farbstoffkonzentration für verschiedene Konzentrationen des Farbstoffes und verschiedene Löschgrade angegeben.

Tabelle I. Fluoreszenzlöschung des Chinolinrots durch Brenzkatechin.

c Farbstoffkonz. mol/Ltr.	c_0 Schwellenwertkonz. Mol/Ltr.	Halbwertszusatzkonz. Mol/Ltr.	Löschgrad $\frac{J_0}{J}$ für $c_{B_0}=1\cdot10^{-2}$ mol/Ltr.	Löschung um Proz.	$\frac{c_{B_0}}{c_f}=\frac{\text{Zusatzkonzentration}}{\text{Farbstoffkonzentration}}$		
					$c_1=1{,}0\cdot10^{-4}$ mol/Ltr.	$c_2=5{,}0\cdot10^{-4}$ mol/Ltr.	$c_3=1{,}0\cdot10^{-3}$ mol/Ltr.
$c_1=1\cdot10^{-4}$	$c_{0_1}\sim2{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-2}$	$\sim$37 Proz.	Beginn	$\sim\frac{2{,}0}{1}$	$\sim\frac{3{,}0}{1}$	$\sim\frac{2{,}7}{1}$
$c_2=5\cdot10^{-4}$	$c_{0_2}\sim1{,}5\cdot10^{-3}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$\sim$25 Proz.	10 Proz.	$\sim\frac{25}{1}$	$\sim\frac{9}{1}$	$\sim\frac{5}{1}$
$c_3=1\cdot10^{-3}$	$c_{0_3}\sim2{,}7\cdot10^{-3}$	$3{,}3\cdot10^{-2}$	$\sim$21 Proz.	30 Proz.	$\sim\frac{80}{1}$	$\sim\frac{24}{1}$	$\sim\frac{14}{1}$
				50 Proz.	$\sim\frac{180}{1}$	$\sim\frac{52}{1}$	$\sim\frac{33}{1}$

Bilden wir noch das Verhältnis der einzelnen Farbstoffkonzentrationen zueinander und ebenso das der zugehörigen Schwellenwerte, so zeigt sich in erster Annäherung eine lineare Beziehung zwischen Schwellenwertkonzentration und Farbstoffkonzentration, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle II.

$$\frac{c_1}{c_2}=\frac{1}{5}\quad\frac{c_{0_1}}{c_{0_2}}\sim\frac{1}{7}$$
$$\frac{c_1}{c_3}=\frac{1}{10}\quad\frac{c_{0_1}}{c_{0_3}}\sim\frac{1}{13}$$
$$\frac{c_2}{c_3}=\frac{1}{2}\quad\frac{c_{0_2}}{c_{0_3}}\wr\frac{1}{1{,}8}$$

also: $\boxed{\frac{c_{0_1}}{c_{0_2}}\sim\frac{c_1}{c_2}}$

Leider reicht die Meßgenauigkeit nicht aus, um diese Formel exakt zu bestätigen. Man braucht also bei der doppelten Farbstoffkonzentration beispielsweise auch angenähert die doppelte Fremdstoffkonzentration, um eben Löschung zu erhalten. Für den Beginn der Löschung bedarf es also etwa 2—3 Mol Fremdstoff auf 1 Mol Farbstoff bei allen drei Lösungen. In der mitgeteilten Tabelle fällt auf, daß das Verhältnis von molarer Fremdstoffkonzentration zu molarer Farbstoffkonzentration bei größeren Löschgraden abhängig von der Farbstoffkonzentration ist. So benötigt man für eine Löschung um 50 Proz. bei $c=1\cdot10^{-4}$ mol/Ltr. die nahezu 6fache molare Menge an zugesetztem Fremdstoff auf 1 Mol Farbstoff, als bei einer Farbstoffkonzentration $c=1\cdot10^{-3}$ mol/Ltr. Auch aus einem Literaturbeispiel ist dies ersichtlich[31]). Bei Fluoreszein ergibt sich bei Löschung mit KI für eine Löschung um 50 Proz. dieses Verhältnis bei $c=1{,}5\cdot10^{-4}$ mol/Ltr. zu $\sim\frac{700}{1}$ und bei $c=1{,}2\cdot10^{-3}$ zu $\sim\frac{100}{1}$.

Vermutlich läßt sich diese Erscheinung erklären durch die geringere Stoßwahrscheinlichkeit der Molekeln bei kleineren Farbstoffkonzentrationen.

Als wichtiges Ergebnis kann festgestellt werden:

„Die Fluoreszenzlöschung monomer gelöster fluoreszierender Stoffe ist konzentrationsabhängig im Gegensatz zu Gasen, wo eine derartige Er-

[30]) Auch in der neuesten Literatur findet man seltsamerweise fast keine Angaben über eine Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung bei Flüssigkeiten. Auch in der mathematischen Formulierung der Löschtheorien kommt diese Tatsache nicht zum Ausdruck. In einem späteren Abschnitt wird darauf noch Bezug genommen. Nur Banow (siehe Fußnote 2) erwähnt diese Abhängigkeit. Banow findet dort gerade den umgekehrten Fall, nämlich Zunahme der Löschung mit wachsender Farbstoffkonzentration.

[31]) A. W. Banow, Z. physik. Chem. Abt. A **163**, 176 (1933).

scheinung nicht beobachtet wird. In diesem Punkte unterscheidet sich die Fluoreszenzlöschung bei Flüssigkeiten in grundsätzlicher Weise von der bei Gasen."

Temperaturabhängigkeit der Löschung:

Die Temperaturabhängigkeit der Löschung bei Verwendung von Brenzkatechin als Löschsubstanz zeigt Fig. 11. Die Untersuchung wurde bei zwei verschiedenen Löschgraden vorgenommen. Das Ergebnis ist in beiden Fällen das gleiche, der Löschgrad bleibt selbst über große Temperaturänderungen hinweg konstant.

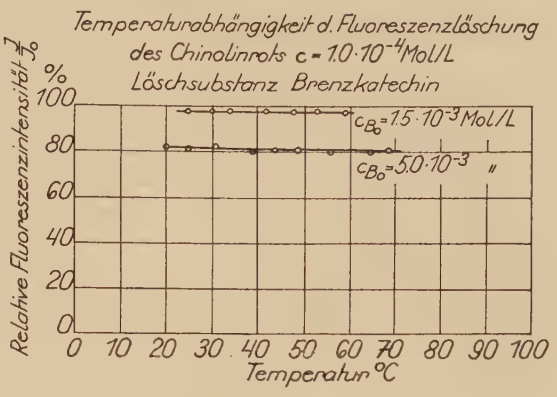


Fig. 11

III. Die Empfindlichkeit der Fluoreszenz monomer gelöster fluoreszierender Farbstoffe auf Fremdstoffzusätze.

Im Hinblick auf die Ergebnisse der Löschversuche an den polymeren Farbstoffen (siehe 3. Abschnitt) erscheint es von Wichtigkeit, einen kurzen Überblick über die Empfindlichkeit der

Tabelle III.

Nr.	Farbstoff	Löschstoff	$\left(\frac{c_{B_0}}{c_f}\right)$ 50 Proz. Löschung	$\left(\frac{c_{B_0}}{c_f}\right)$ bei Beginn der Löschung
1	Fluoreszein $c = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr.	KJ	$\sim\frac{700}{1}$	—
2	„ $c = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr.	KJ	$\sim\frac{100}{1}$	—
3	Eosin $c = 7{,}7 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr.	KJ	$\sim\frac{2600}{1}$	—
4	„ $c = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr.	Salycils. Na	—	$\sim\frac{5}{1}$
5	„ $c = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr.	Phenol	—	$\sim\frac{5}{1}$
6	„ $c = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr.	KJ	—	$\sim\frac{5}{1}$
7	„ $c = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ Mol/Ltr.	KBr	—	$\sim\frac{500}{1}$
8	„ $c = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr.	NaOH	—	$\sim\frac{500}{1}$
9	Chininsulfat $c = 2{,}06 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr.	Hydrochinon-dimethyläther	$\sim\frac{23}{1}$	—
10	Chinolinrot $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr.	$Na^+(OH)^-$	—	$\sim\frac{2}{1}$
11	„ $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr.	H^+	—	$\sim\frac{240}{1}$
12	„ $c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr.	Brenzkatechin	$\sim\frac{180}{1}$	$\sim\frac{2}{1}$
13	„ $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr.	„	$\sim\frac{33}{1}$	$\sim\frac{2{,}7}{1}$
14	„ $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr.	„	$\sim\frac{50}{1}$	$\sim\frac{3}{1}$

Fluoreszenz monomer gelöster Farbstoffe auf Fremdstoffzusätze zu geben. An Hand der eigenen Meßergebnisse sowie an einigen Beispielen aus dem Schrifttum[32]) über Fluoreszenzlöschung monomergelöster fl. Farbstoffe läßt sich zeigen, daß die zu einer eben merklichen Löschung nötige Fremdstoffkonzentration sich in einem Konzentrationsbereich von der Größenordnung der Farbstoffkonzentration bis zu mehreren Zehnerpotenzen derselben bewegt. Das gilt in gleicher Weise für organische wie anorganische Löschstoffe. In der Tabelle III ist eine kleine Zusammenstellung der ungefähren Werte des Konzentrationsverhältnisses $a = \left(\frac{c_{B_0}}{c_f}\right)$ bei Beginn der Löschung und bei Löschung um 50 Proz. angeführt (c_{B_0} = Fremdstoffkonzentration; c_f = Farbstoffkonzentration).

Es erfordert also immer einen Überschuß an Löschsubstanz, um eine eben merkliche Löschung zu erreichen. Die Empfindlichkeit der Fluoreszenz gegenüber löschenden Stoffen darf daher als sehr gering angesehen werden. Daraus folgert beispielsweise, daß man für Löschversuche mit solchen Farbstoffen auf die Verwendung von Quarzküvetten verzichten kann, da die aus den Glasküvetten sich herauslösenden Spuren von Alkali die Fluoreszenz der Farbstofflösungen überhaupt nicht beeinträchtigen.

Wir werden im 3. Abschnitt sehen, daß sich die reversibel-polymeren Farbstoffe in dieser Hinsicht grundsätzlich anders verhalten.

IV. Theoretische Betrachtungen der Meßergebnisse.

Die folgenden Zeilen beschäftigen sich damit, die Fluoreszenzlöschergebnisse am Chinolinrotchlorid in theoretischer Hinsicht näher zu beleuchten. An Hand der bestehenden Fluoreszenzlöschtheorien wird versucht, die bisherigen experimentellen Tatsachen auf ihre möglichen Fluoreszenzlöschmechanismen hin zu prüfen. Es erscheint daher zunächst notwendig, in kurzen Zügen auf die verschiedenen Fluoreszenzlöschtheorien näher einzugehen.

Drei verschiedene Theorien[33]) behaupten hier im wesentlichen das Feld, nämlich

1. Die Theorie der Stöße zweiter Art.
2. Die Polymerisationstheorie.
3. Die Zwischenreaktionstheorie.

[32]) G. Kortüm, Z. physik. Chem. Abt. B **40**, 431 (1938); A. W. Banow, Z. physik. Chem. Abt. A **163**, 176 (1933). — Siehe Fußnote 1.

[33]) Karl Weber, Inhibitorwirkungen: Eine Darstellung der negativen Katalyse in Lösungen (Stuttgart 1940).

Keine dieser drei Theorien ist imstande, das über Fluoreszenzlöschung vorhandene experimentelle Material restlos zu erklären, vielmehr kommt jeder dieser Theorien immer nur ein beschränkter Anwendungsbereich zu.

1. Die Theorie der Stöße zweiter Art nimmt an, daß 1. mit den Lösungsmittelmolekülen nur elastische Stöße der angeregten Molekeln der fluoreszierenden Substanz stattfinden und durch die Lösungsmittelmoleküle daher keine Auslöschung erzielt wird, und 2. daß sämtliche Stöße der angeregten Molekeln mit unangeregten Molekeln sowohl der fluoreszierenden, als auch der anwesenden Fremdstoffe Auslöschung bewirken. Bei diesen Stößen zweiter Art soll dabei eine direkte Umwandlung der Anregungsenergie in andere Energieformen erreicht werden. Auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, ausgehend von dem Abklinggesetz der Phosphoreszenz, kommen Wawilow und Frank schließlich zu einer formalen Darstellung der Fluoreszenzlöschkurven nach folgenden Formeln:

a) $$\frac{L}{L_0} = \frac{1}{e^{A \cdot c \cdot [1 + A' \cdot T \cdot c]}}$$ Fremdstofflöschung (Wawilow und Frank);

b) $$\frac{L}{L_0} = \frac{1}{1 + B \cdot c}$$ Konzentrationsauslöschung (Wawilow).

Hierin sind A, A', B Konstanten, die die physiko-chemischen Daten des Löschsystems miteinander verknüpfen; T die absolute Temperatur, c die Fremdstoffkonzentration bzw. im Falle b) die eigene Farbstoffkonzentration, L und L_0 die Lichtsumme in ungelöschtem und gelöschtem Zustand des Systems. Aus Formel a) folgt, daß mit wachsender Temperatur der Löschgrad zunimmt, als Folge der größeren Stoßwahrscheinlichkeit bei höherer Temperatur.

Diese Theorie gibt in vielen Fällen die experimentellen Meßergebnisse sehr gut wieder, in manchen Fällen aber zeigen sich große Widersprüche zwischen Experiment und Theorie; ferner vermag sie z. B. auch die Temperaturabhängigkeit gewisser Fluoreszenzlöschungen nicht einwandfrei zu erklären (siehe Polymerisationstheorie).

2. Polymerisationstheorie: Die Polymerisationstheorie der Fluoreszenzlöschung berücksichtigt besonders den physikalischen Zustand der gelösten fluoreszierenden Substanz. Sie stützt sich auf gewisse Beobachtungen in der Richtung, daß sich die Absorptionsspektren der fluoreszierenden Substanzen beim Vorhandensein eines Löschprozesses oft — wenn

auch nicht immer — in charakteristischer Weise ändern. Eine solche Erscheinung wird beobachtet bei der Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz und bei der Löschung durch manche — schwächer wirkende — Elektrolyte. Die Polymerisationstheorie ist in einer besonderen Form von Banow auf die Löschung der Fluoreszenz durch gewisse Elektrolyte erfolgreich angewandt worden. Ihr liegt folgende Anschauung zugrunde: Anwesenheit von Elektrolyten in wässerigen Farbstofflösungen bedeutet eine Erhöhung der Farbstoffkonzentration, da die Elektrolyte einen Teil des Lösungsmittels beanspruchen und dieses so dem Farbstoff entziehen. Die Konzentrationserhöhung entspricht etwa einer Art Aussalzwirkung, nur erfolgt die Aussalzung in diesem Falle nicht bis zur Koagulation des Farbstoffes, vielmehr wird nur ein Zusammendrängen der fluoreszierenden Farbstoffmoleküle in dem von Elektrolyten übriggelassenen Teil des Lösungsmittels erreicht. Konzentrationserhöhungen führen aber leicht zu Aggregationserscheinungen und als Folge davon zu einer Art Konzentrationsauslöschung. Parallel damit wird häufig eine Veränderung des Absorptionsspektrums beobachtet, ähnlich den Änderungen des Spektrums bei Erhöhung der absoluten Farbstoffkonzentration. Am besten gestützt wird die Polymerisationstheorie durch die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung bei einer Gruppe von elektrolytischen Löschern. Es zeigt sich nämlich dort eine Abnahme des Löschgrades mit wachsender Temperatur, infolge Depolymerisation, also gerade umgekehrt, wie es die Theorie der Stöße zweiter Art fordert. Bei der Fluoreszenzlöschung durch Elektrolyte scheinen aber ganz allgemein zwei Löschursachen mitzuwirken, sowohl Stöße zweiter Art und der erwähnte Aussalzeffekt. Überwiegt die eine oder andere Ursache, so verhält sich entsprechend die Temperaturabhängigkeit. Von Banow[34]) sind für diese Art der Fluoreszenzlöschung die folgenden die Wirklichkeit in manchen Fällen gut wiedergebenden Formeln angegeben worden:

$$\frac{L}{L_0} = e^{-k \cdot \sqrt{c}}$$ und bei niedrigen Farbstoffkonzentrationen $$\frac{L}{L_0} = e^{-k \cdot \sqrt{c - c_0}}$$

worin k eine Konstante, c die Fremdstoffkonzentration, c_0 die Auslöschungsschwelle bedeuten.

3. Zwischenreaktionstheorie: Während die Theorie der Stöße zweiter Art und die Polymerisationstheorie über die Art der Energieübertragung zwischen stoßendem und gelöschtem Molekül keine Aussagen gestatten, versucht die Zwischenreaktionstheorie diesen inneren Mechanismus näher zu beschreiben. Auch sie nimmt Stöße zweiter Art an, erklärt aber die Umwandlung von Anregungsenergie in Energie der Wärmebewegung nicht auf direktem Wege durch den Stoß, sondern auf dem Umwege über chemische Reaktionen. Wenn hier von chemischen Reaktionen gesprochen wird, so sind damit nur solche gemeint, die keine über die Zeit der Lichteinwirkung hinausgreifende dauernde chemische Veränderungen der am Löschvorgang beteiligten Stoffe zur Folge haben.

Von den verschiedenen Zwischenreaktionstheorien sei hier eine Anschauung von Weiss und Fischgold[35]) angeführt. Beide stellen sich die Fluoreszenzlöschung durch Fe (II)-Salze, Sulfite und Arsenite als einen Reduktionsvorgang vor. Der fluoreszierende Farbstoff wird durch den Löscher zum Leukofarbstoff reduziert. Am Beispiel einer Löschung mittels Fe(II)-Salzen wird dies erläutert. Folgende Vorgänge sollen sich dabei abspielen:

1. Lichtabsorption: $F + h \cdot \nu \rightarrow F^*$.
2. Fluoreszenz-Emission: $F^* \rightarrow F + h \cdot \nu$.
3. Auslöschprozeß (Reduktion):

$$F^* + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + F^-$$

oder:

$$Fe^{++}(HOH) + F^* \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + FH.$$

Die Löschung wird als einfacher Elektronenübergangsprozeß aufgefaßt, etwa nach folgendem Mechanismus:

Ein angeregtes Molekül, dessen Elektron durch die Lichtabsorption auf eine höhere Energiestufe gehoben worden ist, läßt einen unbesetzten Grundzustand zurück. Stößt nun solch ein angeregtes Molekül mit einem Löschmolekül zusammen, so kann, falls dessen nichtangeregter Zustand energetisch mit dem des angeregten Moleküls übereinstimmt, ein Elektron des Löschmoleküles in die unbesetzte Grundbahn des angeregten Moleküls hinüberwandern. Voraussetzung ist dabei, daß dies innerhalb der Verweilzeit des angeregten Moleküls erfolgt. Dem angeregten Elektron ist dann eine Rückkehr in den Grundzustand verwehrt. Die Fluoreszenz ist damit gelöscht. Der Elektronenaustausch wird als ein quantenmechanisches Resonanzphänomen gedeutet.

[34]) A. W. Banow, Z. Physik **64**, 121 (1930).
[35]) J. Weiss und H. Fischgold, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 135 (1936).

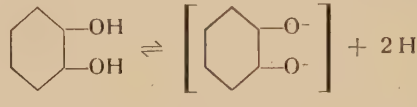
Aus dieser Theorie folgt, daß vor allem nur solche Stoffe in Lösungen stark auslöschend wirken, die leicht ein Elektron abgeben können (also leicht oxydierbare Substanzen). Weiterhin müssen aber die fluoreszierenden Stoffe auch imstande sein, ein Elektron aufzunehmen (reduzierbare Substanzen).

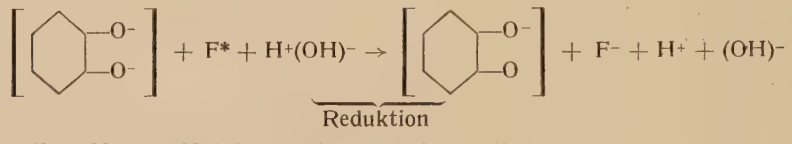
Die Anwendung der angeführten Theorien auf unsere Versuche schließt für die Fluoreszenzlöschung des Chinolinrots durch Brenzkatechin mit größter Wahrscheinlichkeit die Polymerisationstheorie aus, eine Veränderung des Absorptionsspektrums tritt dort nicht ein, auch kann aus der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz kein diesbezüglicher Anhaltspunkt genommen werden.

Für die Löschung mit dem negativen (OH)-Ion kommt die Polymerisationstheorie wohl nicht in Frage. Selbst dieser starke Elektrolyt vermag bei relativ großen Konzentrationen keine Veränderung des Absorptionsspektrums herbeizuführen, wie ja schon früher ausgeführt wurde.

Hingegen scheint bei der Löschung mittels H^+-Ionen die Polymerisationstheorie die Vorgänge am besten erklären zu können. Die Veränderung des Absorptionsspektrums kann als Beweis dafür angesehen werden. Wie schon erwähnt, zeigt sich dort mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration eine deutliche Vertiefung der Farbe der fluoreszierenden Lösung.

Es liegt nahe, die Löschung der Chinolinrotfluoreszenz auf eine Reduktionswirkung, besonders bei Brenzkatechin als Löscher, zurückzuführen. Brenzkatechin ist eine stark reduzierende Substanz, die sich bekanntlich sehr leicht oxydiert. Der mögliche Mechanismus dieses Löschvorgangs läßt sich dann formulieren:

1. 

2. 

3. $F^- + H^+ \rightarrow FH$ (Bildung des Leukofarbstoffes).

In ähnlicher Weise läßt sich der Löschvorgang bei $(OH)^-$ als Löschsubstanz durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

1. $(OH)^- + H^+(OH)^- + F^* \rightarrow F^- + (OH) + H^+(OH)^-$ (Reduktionslöschvorgang).
2. $H^+ + F^- \rightarrow FH$ (Bildung der Leukobase).

In den beiden angeführten Fällen wird der fluoreszierende Farbstoff durch die Löschsubstanzen zum Leukofarbstoff reduziert. Der reduzierte Farbstoff kann vermutlich wieder rückoxydiert werden.

V. Formale Darstellung der Fluoreszenzlöschkurve.

Wir hatten bei der Besprechung der verschiedenen Fluoreszenzlöschtheorien unter anderem gesehen, daß sich alle experimentell festgelegten Fluoreszenzlöschkurven durch Exponentialformeln bzw. in erster Annäherung durch Hyperbeln (Entwicklung der Exponentialfunktion nach einer Exponentialreihe unter Berücksichtigung nur des ersten Gliedes) mathematisch darstellen lassen. Besonders die von Wawilow und Frank aus der Theorie der Stöße zweiter Art entwickelte Formel (S. 316) gestattet bei vielen Löschsystemen die Löschkurven in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen. Keine der auf S. 316 und 317 dort angeführten Löschformeln macht indessen eine Aussage über die Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von der Konzentration der fluoreszierenden Substanz. Daß eine solche, wenn auch keinesfalls eindeutige Abhängigkeit besteht, wurde schon früher angeführt.

Im folgenden wird nun gezeigt, daß aus einfachen reaktionskinetischen Überlegungen heraus, in Anlehnung an Auffassungen, wie solche auch in der Zwischenreaktionstheorie zum Ausdruck kommen, eine formale Darstellung der Fluoreszenzlöschkurve gegeben werden kann.

Es zeigt sich dabei, daß über den speziellen Mechanismus des im einzelnen bekanntlich sehr verwickelten Löschvorgangs für unsere Zwecke keine weiteren Aussagen nötig sind.

Den Ausgangspunkt dieser Betrachtungen bilden die dynamischen Grundlagen des Massenwirkungsgesetzes. Wir fassen den Löschvorgang als eine chemische Reaktion auf, in der Weise, daß die einer fluoreszierenden Lösung hinzugefügten Fremdstoffmoleküle des Stoffes *B* mit den fluoreszierenden Molekülen des Stoffes *A* zusammenstoßen unter Bildung nicht mehr fluoreszierender Doppelmoleküle *AB*. Es soll sich dabei

nur um lockere Reaktionsprodukte handeln, deren Bildung sich innerhalb der Verweilzeit der fluoreszierenden Moleküle A vollzieht. Weiterhin wird die berechtigte Annahme gemacht, daß jeweils nur ein einzelnes Molekül B in Wechselwirkung mit einem Molekül A tritt, da fluoreszenzlöschende Dreierstöße als ziemlich unwahrscheinlich betrachtet werden dürfen. Ferner wird angenommen, wie in der Fluoreszenzlöschtheorie der Stöße zweiter Art, daß Zusammenstöße zwischen Lösungsmittelmolekeln und fluoreszierenden Molekülen keinerlei Auslöschung zur Folge haben. Die Solvatationsvorgänge in der Lösung werden nicht in Betracht gezogen. Dem betrachteten Löschsystem liegt die folgende Reaktionsgleichung zugrunde:

$$A + B \rightleftharpoons AB + Q \text{ (cal)} \qquad (1)$$

Dieser Reaktion entspricht eine Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{C_A \cdot C_B}{C_{AB}}. \qquad (2)$$

In den beiden Gleichungen bedeuten:

1. C_A = die im jeweiligen Gleichgewicht K vorhandene Konzentration der fluoreszierenden Moleküle des Stoffes A.
2. C_B = die im jeweiligen Gleichgewicht K vorhandene Konzentration der löschenden Molekeln B.
3. C_{AB} = die im jeweiligen Gleichgewicht K vorhandene Konzentration an nicht fluoreszierenden Molekülen AB.
4. Q = die bei der Reaktion auftretende Wärmetönung in cal.

Den stöchiometrischen Gesetzen entsprechend gelten für die im Gleichgewicht befindlichen Reaktionspartner:

$$C_{AB} = C_{A_0}' - C_A \text{ und } C_{AB} = C_{B_0} - C_B \qquad (3)$$

hierin bedeuten: C_{A_0}' = die während der Dauer der Lichteinstrahlung vorhandene Konzentration an tatsächlich fluoreszierenden Molekülen[36]) in der noch nicht mit Löschsubstanz versehenen fluoreszierenden Lösung des Stoffes A. C_{B_0} = die beliebig veränderliche Konzentration der löschenden Moleküle B.

Aus Gleichung (2) ergibt sich:

$$C_B = K \cdot \frac{C_{AB}}{C_A};$$

aus dem Gleichungssystem (3) folgt:

$$C_B = C_{B_0} - C_{A_0}' + C_A;$$

durch Gleichsetzung beider Ausdrücke erhalten wir:

$$K \cdot \frac{C_{AB}}{C_A} = C_{B_0} - C_{A_0}' + C_A; \qquad (4)$$

hierin führen wir noch für

$$C_{AB} = C_{A_0}' - C_A$$

[siehe (3)] ein und erhalten:

$$K \cdot \left(\frac{C_{A_0}' - C_A}{C_A}\right) = C_{B_0} - C_{A_0}' + C_A$$

oder

$$\frac{C_{A_0}'}{C_A} = 1 + \frac{1}{K} \cdot [C_{B_0} - (C_{A_0}' - C_A)]. \qquad (5)$$

Die Gleichung (5) enthält die Größen C_{A_0}' und C_A. Die Fluoreszenzintensität einer Farbstofflösung ist nun bekanntlich abhängig von der Konzentration der fluoreszierenden Moleküle. Solange die Farbstoffkonzentration in Gebieten sich bewegt, in denen noch keine Konzentrationsauslöschung stattfindet, läßt sich die Fluoreszenzintensität proportional der Konzentration der angeregten Moleküle setzen[37]), also $J = b \cdot c$, worin b einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Bezüglich der vorliegenden Verhältnisse läßt sich daher schreiben:

$$\begin{pmatrix} J_0 = b \cdot C_{A_0}' \\ J = b \cdot C_A \end{pmatrix}, \qquad (6)$$

wenn J_0 = die Fluoreszenzintensität des ungelöschten Farbstoffes und J = die Intensität bei einem bestimmten Löschgrad, entsprechend der Konzentration C_A der fluoreszierenden Moleküle. Aus Gl. (6) ergibt sich:

$$\frac{C_{A_0}'}{C_A} = \frac{J_0}{J}. \qquad (7)$$

Diese Beziehung in Gl. (5) eingesetzt führt dann zu Gl. (8):

$$\frac{J_0}{J} = 1 + \frac{1}{K} \cdot [C_{B_0} - (C_{A_0}' - C_A)]. \qquad (8)$$

Die Differenz $(C_A' - C_A)$ kann mittels der stöchiometrischen Beziehungen und des Massenwirkungsgesetzes in folgender Weise bestimmt werden:

Nach Gl. (3) ist:

$$C_{AB} = C_{A_0}' - C_A = C_{B_0} - C_B$$

oder:

$$C_A = C_{A_0}' - (C_{B_0} - C_B) = C_{A_0}' - (C_{A_0}' - C_A)$$

und

$$C_B = C_{B_0} - C_{AB} = C_{B_0} - (C_{A_0}' - C_A).$$

Die Ausdrücke für C_A und C_B und C_{AB} in Gl. (2) eingesetzt führen zu der Beziehung:

$$K = \frac{[C_{A_0}' - (C_{A_0}' - C_A)] \cdot [C_{B_0} - (C_{A_0}' - C_A)]}{(C_{A_0}' - C_A)}.$$

[36]) Bedeutet C_{A_0} = die eingewogene Farbstoffkonzentration des fluoreszierenden Stoffes A, so wird durch das eingestrahlte Licht bekanntlich nur ein kleiner Bruchteil C_{A_0}' von C_{A_0} angeregt und zum Fluoreszieren gebracht.

[37]) Schon bei der Ableitung der Fluoreszenzlöschkurve von Gasen, siehe Volmer und Stern, Physik. Z. **20**, 183 (1919), bedienten sich die beiden Verfasser dieser Beziehung.

Bezeichnen wir $(C_{A_0}' - C_A)$ mit $\varkappa$, so wird die Konstante K: $K = \frac{(C_{A_0}' - \varkappa) \cdot (C_{B_0} - \varkappa)}{\varkappa}$ (9)

und hieraus errechnet sich $\varkappa$ zu:

$$\varkappa = \frac{K + C_{A_0}' + C_{B_0}}{2} (\pm) \sqrt{\left(\frac{K + C_{A_0}' + C_{B_0}}{2}\right)^2 - C_{A_0}' \cdot C_{B_0}}. \quad (10)$$

Für den vorliegenden Fall besitzt nur das negative Vorzeichen der Quadratwurzel einen Sinn, wie sich leicht zeigen läßt. Führen wir den Ausdruck für $\varkappa$ in Gl. (8) ein, dann erhält man bei Bildung des reziproken Wertes von Gl. (8):

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{1}{K} \cdot \left[C_{B_0} - \frac{(K + C_{A_0}' + C_{B_0})}{2} + \sqrt{\left(\frac{K + C_{A_0}' + C_{B_0}}{2}\right)^2 - C_{A_0}' \cdot C_{B_0}}\right]} \quad (11)$$

oder

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{1}{K}(C_{B_0} - \varkappa)}. \quad (11a)$$

Die abgeleitete Gleichung (11) der Fluoreszenzlöschkurve stellt eine Hyperbel dar. Durch eine einfache Überlegung läßt sich der komplizierte Ausdruck $\varkappa$ in Gl. (11) vereinfachen.

Da C_{A_0}' klein gegen C_{B_0}, ist $C_{A_0}' \cdot C_{B_0}$ auch ein sehr kleiner Wert. Das Produkt $C_{A_0}' \cdot C_{B_0}$ kann daher gegen $\left(\frac{K + C_{A_0}' + C_{B_0}}{2}\right)^2$ unter der Wurzel vernachlässigt werden. Dann vereinfacht sich Gl. (11) zu:

$$J = J_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{K} \cdot \left[C_{B_0} - \frac{(K + C_{A_0}' + C_{B_0})}{2} + \sqrt{\left(\frac{K + C_{A_0}' + C_{B_0}}{2}\right)^2}\right]} =$$

$$= J_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{K} \cdot \left[C_{B_0} - \frac{(K + C_{A_0}' + C_{B_0})}{2} + \frac{(K + C_{A_0}' + C_{B_0})}{2}\right]}$$

oder

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{1}{K} \cdot C_{B_0}} \quad (12)$$

Diskussion der Formel (12):

Der Ausdruck stellt wieder eine einfache Hyperbel dar. Mit wachsender Fremdstoffkonzentration C_{B_0} wird die Fluoreszenzintensität J bzw. der Löschgrad $\left(\frac{J}{J_0}\right)$ kleiner. Für $C_{B_0} = 0$ und $C_{B_0} = \infty$ verliert die Gleichung streng genommen ihren Sinn, da dann kein Gleichgewicht K zwischen Stoff A und B besteht. Die völlige Löschung $J = 0$ wird nach Gl. (12) für $C_{B_0} = \infty$ erreicht.

Für $C_{B_0} = \infty$ wird $K = 0$, also

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{\infty}{0}} = \frac{J_0}{1 + \infty} = 0.$$

Für $C_{B_0} = 0 \rightarrow J = J_0$.

Einfluß der Gleichgewichtskonstante K auf die Form der Kurve.

Durch Differentiation der reziproken Form von Gl. (12) nach C_{B_0} erhalten wir:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\left(\frac{J_0}{J}\right)}{d\, C_{B_0}} = \frac{1}{K}. \quad (13)$$

Die Steilheit der Löschkurve, bei dieser Darstellung eine Gerade, wird also durch die Konstante K geregelt. Je größer die Konstante K, um so kleiner wird die Neigung der Löschgeraden. Für verschiedene Werte von K ergibt sich eine im Schnittpunkt $\left(C_{B_0} = 0, \frac{J_0}{J} = 1\right)$ sich schneidende Schar von Geraden verschiedener Neigung.

In der folgenden Abbildung sind für 3 je um eine 10er Potenz verschiedene K-Werte die Löschkurven nach Gl. (12) angeführt, wobei die C_{B_0}-Werte im logarithmischen Maßstab aufgetragen wurden. Man erhält so völlig symmetrisch geartete s-förmige Löschkurven, die nur in Richtung der Abszisse parallel verschoben sind.

Prüfung der Formel (11) und (12) am Experiment.

Um die Gleichungen (11) und (12) auf ihre Übereinstimmung mit den experimentellen Er-

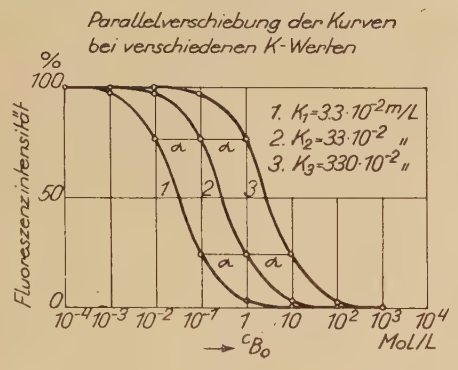


Fig. 12

gebnissen zu prüfen, ist die Kenntnis der Gleichgewichtskonstante K von Wichtigkeit. Zu ihrer Bestimmung kann folgende Überlegung herangezogen werden: Aus Formel (11a) errechnet sich die Gleichgewichtskonstante K zu:

$$K = \frac{C_{B_0} - \varkappa}{\left(\frac{J_0}{J}\right)_{C_{B_0}} - 1} = \frac{C_{B_0} - (C_{A_0}' - C_A)}{\left(\frac{J_0}{J}\right)_{C_{B_0}} - 1}. \quad (14)$$

Bei Kenntnis der Größe „$\varkappa$" läßt sich K aus Formel (14) ermitteln, da $\left(\frac{J_0}{J}\right)$ für ein bestimmtes C_{B_0} aus der experimentellen Löschkurve entnehmbar ist. Durch eine einfache Überlegung wird nun ersichtlich, daß $\varkappa$ eine gegenüber jedem beliebigen C_{B_0}-Wert vernachlässigbar kleine Größe ist. Eine Betrachtung von Gl. (10) lehrt, daß $\varkappa$ mit wachsendem C_{B_0} größer wird, d. h. $C_A = C_{A_0}' - \varkappa$ immer kleiner wird, wie dies ja auch aus der Zunahme des Löschgrades bei größeren C_{B_0}-Werten verdeutlicht wird. In Gl. (14) darf also C_A gegenüber C_{A_0}' vernachlässigt werden; wir erhalten dann:

$$K = \frac{(C_{B_0} - C_{A_0}')}{\left(\frac{J_0}{J}\right)_{C_{B_0}} - 1}. \quad (15)$$

Nun ist C_{A_0}', wie schon erwähnt, nur ein sehr kleiner Bruchteil der Farbstoffkonzentration C_{A_0} und kann in Formel (15) gegenüber C_{B_0} ebenfalls vernachlässigt werden, da die Fremdstoffkonzentration C_{B_0} selbst bei Beginn einer merklichen Löschung (siehe Fig. 10) schon größer ist, als die Farbstoffkonzentration C_{A_0}. Formel (15) vereinfacht sich daher weiter zu:

$$K = \frac{C_{B_0}}{\left(\frac{J_0}{J}\right) C_{B_0} - 1}; \quad (16)$$

für die Halbwertsfremdstoffkonzentration

$$C_{B_0} \rightarrow \left(J = \frac{J_0}{2}\right)$$

wird

$$K = \frac{C_{B_0}}{2-1} = C_{B_0} \left(\frac{J_0}{J}\right)_{C_{B_0}},$$

d. h. der Wert der Gleichgewichtskonstante K = gleich der Halbwertsfremdstoffkonzentration. Formel (16) ist im übrigen identisch mit Gl. (12).

Falls die Formel (12) das experimentelle Ergebnis richtig wiedergibt, muß sich für jeden beliebigen Wert von C_{B_0} ein gleich großes „K" errechnen lassen, innerhalb der Grenzen der vorgegebenen Meßgenauigkeit. In der Tabelle IV sind die berechneten K-Werte für die Löschung der Chinolinrot-Fluoreszenz durch Brenzkatechin bei mehreren Farbstoffkonzentrationen C_{A_0}=1,0 · 10⁻³ mol/Ltr., $C_{A_0} = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. und $C_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. angeführt. Ein Blick in die Tabelle IV lehrt, daß die K-Werte nicht für sämtliche Werte von C_{B_0} konstant sind. Betrachten wir z. B. die K-Werte für die Farbstoffkonzentration $C_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr., so werden diese mit abnehmender Fremdstoffkonzentration immer größer. Die Formel (12) erfüllt also nicht genau das experimentelle Ergebnis. In Fig. 13 sind die nach der Gl. (12) berechneten Löschkurven für die Farbstoffkonzentrationen $C_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter und $C_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. mit den experimentell ermittelten Kurven verglichen. Den Berechnungen wurde dabei ein $K = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. für $C_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. und ein $K = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. für $C_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. zugrunde gelegt. Wie man sieht, sind die

Tabelle IV.

Nr.	C_{B_0} (mol/Ltr.)	K-Werte		
		$C_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr.	$C_{A_0} = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr.	$C_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr.
1	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	$3{,}30 \cdot 10^{-2}$	—	—
2	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	$2{,}69 \cdot 10^{-2}$	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$
3	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$3{,}44 \cdot 10^{-2}$	$2{,}85 \cdot 10^{-2}$	$1{,}74 \cdot 10^{-2}$
4	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$5{,}06 \cdot 10^{-2}$	$3{,}50 \cdot 10^{-2}$	$1{,}94 \cdot 10^{-2}$
5	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$37{,}5 \cdot 10^{-2}$	$7{,}20 \cdot 10^{-2}$	—
6	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	∞	∞	$2{,}40 \cdot 10^{-2}$
7	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1{,}95 \cdot 10^{-2}$
8	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	—	—	∞

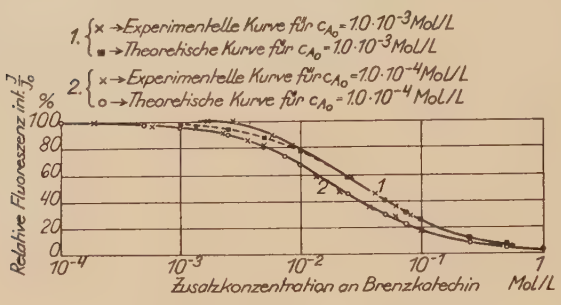


Fig. 13

Abweichungen zwischen experimenteller und theoretischer Kurve nicht besonders groß. Man könnte der Meinung sein, daß diese Unterschiede bedingt sind durch die Vernachlässigung der Größe x in Gl. (11). An Hand einer kurzen Rechnung läßt sich aber zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Nimmt man einmal an, daß bei der Farbstoffkonzentration C_{A_0} sämtliche Moleküle im fluoreszierenden Zustand sich befinden[38]), so kann in Gl. (10) an Stelle von C_{A_0}' jeweils C_{A_0} gesetzt werden. x ist dann ebenfalls $(C_{A_0} - C_A) = x'$. Nach dieser abgeänderten Gl. (10) lassen sich für verschiedene Werte von C_{B_0} die entsprechenden Werte von x berechnen. Für die Konstante K wurde der Betrag von $K = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. eingesetzt, entsprechend $C_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. Das Ergebnis dieser Berechnung enthält die Tabelle V.

Tabelle V.

C_{B_0} mol/Ltr.	$x' = C_{A_0} - C_A$	C_A
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,000070	0,00093
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,000090	0,00091
$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,00015	0,00085
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,00020	0,00080
$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	0,00050	0,00050
$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,00070	0,00030
$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	0,00075	0,00025
$5{,}0 \cdot 10^{-1}$	0,00095	0,00005
$10 \cdot 10^{-1}$	0,00096	0,00004

Vergleicht man sämtliche x'-Werte mit den zugehörigen C_{B_0}-Werten, so erkennt man sofort, daß sie alle gegenüber C_{B_0} vernachlässigbar klein sind. Berechnet man sich daher nach Gl. (11) oder (11a), wobei an Stelle von C_{A_0}' die Größe C_{A_0} gesetzt ist, die theoretische Kurve, so ist diese praktisch völlig identisch mit der nach Gl. (12) berechneten. Die Größe x spielt also eine völlig untergeordnete Rolle in der Gl. (11). Das vorliegende Rechenergebnis rechtfertigt somit auch die Voraussetzungen, unter denen Gl. (12) abgeleitet wurde.

Die Formel (12) wurde auch an einigen von G. Kortüm[39]) ausgeführten Fluoreszenzlöschmessungen[40]) geprüft. Als Beispiele wurden die Auslöschung der Fluoreszenz des Eosin-Anions in hochverdünnter, wässeriger Lösung $C_{A_0} = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr. durch Phenol und durch Kaliumjodid gewählt. Nach Gl. (12) ergaben sich für diese beiden Löschkurven für verschiedene Werte von C_{B_0} die in Tabelle VI angegebenen K-Werte.

Tabelle VI.

Nr.	KJ		Phenol	
	C_{B_0} (mol/Ltr.)	K (mol/Ltr.)	C_{B_0} (mol/Ltr.)	K (mol/Ltr.)
1	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$\sim 17 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-2}$
2	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$35 \cdot 10^{-2}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$
3	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$37 \cdot 10^{-2}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$
4	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	$37 \cdot 10^{-2}$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$
5	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$34 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
6	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$31 \cdot 10^{-2}$	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
7	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	$32 \cdot 10^{-2}$	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
8	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	$24 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$
9	$3{,}0 \cdot 10^{-1}$	$14 \cdot 10^{-2}$	$3{,}0 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$
10	$10 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$6{,}0 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Für die Berechnung der theoretischen Kurven wurde für die Löschung mit KJ im Mittel ein $K = 26 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. und für die Löschung mit Phenol im Mittel ein $K = 6{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. benutzt, außerdem wurde dort auch noch eine Kurve für $K = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. berechnet. Die

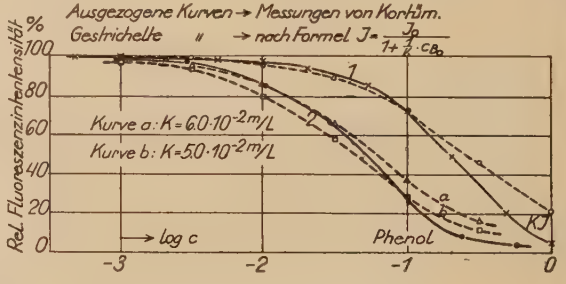


Fig. 14

Fig. 14 zeigt die experimentellen und theoretischen Kurven. Auch hieraus wird ersichtlich, daß die theoretische Kurve die wirkliche Form der Löschkurven nicht genau wiedergibt, wenn auch die Abweichungen besonders bei der Löschung mit Phenol nicht besonders groß sind.

[38]) Dieser Zustand entspricht nicht der Wirklichkeit, er wird hier nur angenommen, um die Größe x rechnerisch erfassen zu können.

[39]) G. Kortüm, Z. physik. Chem. Abt. B **40**, 431 (1938).

[40]) Die Meßgenauigkeit der Messungen von Kortüm ist wesentlich größer als diejenige der in der vorliegenden Arbeit angeführten Messungen.

a) Die Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von der Konzentration des fluoreszierenden Stoffes.

In Gl. (11) kommt zum Ausdruck, daß der Löschgrad $\left(\frac{J_0}{J}\right)$ eine Funktion von C_{A_0}', d. h. der Konzentration der angeregten Farbstoffmoleküle ist. Bei größerer Farbstoffkonzentration C_{A_0} ist auch die Anzahl der angeregten Moleküle größer, C_{A_0}' wächst also mit zunehmendem C_{A_0}, solange noch keine Konzentrationsauslöschung stattfindet, wovon man sich leicht an den Kurven der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz überzeugen kann. Bei konstant gehaltener Fremdstoffkonzentration C_{B_0} und konstantem K wird bei wachsender Farbstoffkonzentration C_{A_0}, also auch wachsendem C_{A_0}', die Größe „x" [siehe Gl. (11)] immer größer. Nach Gl. (11) wird dann der Löschgrad $\left(\frac{J_0}{J}\right)$ geringer.

Die Löschformel ergibt also eine Abnahme des Löschgrades mit zunehmender Farbstoffkonzentration bei gleichbleibender Fremdstoffkonzentration. Berechnet man sich für zwei verschiedene Farbstoffkonzentrationen $C_{A_{0_1}} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter und $C_{A_{0_2}} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. bei einer Konstante $K = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. unter Zugrundelegung der Annahme, daß alle Farbstoffmoleküle C_{A_0} angeregt sind, die diesbezüglichen Löschgrade, so findet man z. B. bei einem $C_{B_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. nur einen Unterschied von $\sim 0{,}5$ Proz. der beiden Löschwerte. Bei größeren Werten von C_{B_0} wird der Unterschied noch geringer. Formel (11) kann also die tatsächlich gemessenen, bedeutend größeren Unterschiede bei der Chinolinrotlöschung nicht erklären. Nach der Definition der Gleichgewichtskonstante muß K eine von C_{A_0} unabhängige Größe sein; unter Zuhilfenahme von Gl. (11) ergaben sich aber, wie aus Tabelle IV ersichtlich ist, für die einzelnen Farbstoffkonzentrationen des Chinolinrots verschiedene Werte von K. Wie läßt sich nun diese Verschiedenheit der K-Werte deuten?

Nach Gl. (12) können die verschiedenen Löschgrade in Fig. 11 bei gleichem C_{B_0} dargestellt werden durch die beiden Ausdrücke:

a) $$\left(\frac{J}{J_0}\right)_{C_{A_{0_1}}} = \frac{1}{1+\frac{1}{K_1}\cdot C_{B_0}} \quad \text{und}$$

b) $$\left(\frac{J}{J_0}\right)_{C_{A_{0_2}}} = \frac{1}{1+\frac{1}{K_2}\cdot C_{B_0}}.$$

Ist $\frac{K_2}{K_1} = \gamma$, so kann man für den Ausdruck b) schreiben:

$$\left(\frac{J}{J_0}\right)_{C_{A_{0_2}}} = \frac{1}{1+\frac{1}{\gamma\cdot K_1}\cdot C_{B_0}} = \frac{1}{1+\frac{1}{K_1}\cdot\left(\frac{C_{B_0}}{\gamma}\right)}$$

oder

c) $$\left(\frac{J}{J_0}\right)_{C_{A_{0_2}}} = \frac{1}{1+\frac{1}{K_1}\cdot C_{B_0}'}, \text{ wenn } C_{B_0}' = \frac{1}{\gamma}\cdot C_{B_0}.$$

Da $\gamma > 1$ für den vorliegenden Fall der Chinolinrotlöschung ist, wird $C_{B_0}' > C_{B_0}$. Aus dieser kurzen Überlegung ergäbe sich also, daß bei Annahme derselben Gleichgewichtskonstante K_1 wie bei a) nur ein Bruchteil der Fremdstoffkonzentration C_{B_0}, nämlich C_{B_0}', für den Löschvorgang zur Verfügung steht und daher die größere Konstante K_2 vortäuscht. Eine physikalische Deutung dieses rein formalen Befundes kann vielleicht in folgender Weise versucht werden:

Die Anzahl angeregter Molekeln einer Farbstofflösung wächst, konstant bleibende Lichteinstrahlung vorausgesetzt, bei Erhöhung der Farbstoffkonzentration nicht in gleichem Maße wie diese. Das bedeutet, daß bei höherer Farbstoffkonzentration ein einzelnes angeregtes Molekül von einer größeren Anzahl nichtangeregter Farbstoffmolekeln umgeben ist, als im Falle niedrigerer Farbstoffkonzentrationen. Wir können diesen Vorgang als eine Art Schwarmbildung um das angeregte Molekül auffassen. Je stärker nun diese Schwarmbildung ist, entsprechend höherer Farbstoffkonzentration, um so geringer wird die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen den angeregten Molekülen und den einer solchen Lösung beigefügten Fremdstoffmolekülen. Auf diese Weise ließe sich die geringere Löschwirkung bei Erhöhung der Farbstoffkonzentration verstehen. Man kann die Frage aufwerfen, ob es nicht einen Konzentrationsbereich gibt, in dem hier der beschriebene Effekt ziemlich belanglos ist, dann wäre dort praktisch keine Konzentrationsabhängigkeit der Löschung vorhanden.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die Formel (11) bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Löschung das experimentelle Ergebnis nicht richtig wiedergibt. Das Problem wäre, hier eine Funktion zu finden, die diese scheinbare Abhängigkeit der Konstante K von C_{A_0} beschreiben könnte.

Eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit für die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung scheint im übrigen nicht vorzuliegen, wie das angeführte Ergebnis von Banow

beweist. Die Verhältnisse bei Verwendung von Elektrolyten als Löschsubstanzen können den Banow'schen Messungen zufolge geradezu umgekehrt liegen wie in unserem Falle bei der Chinolinrotlöschung. Wesentlich für die Art dieser Konzentrationsabhängigkeit könnten unter anderem auch der sauere oder basische Charakter der fluoreszierenden Farbstoffe sein. Die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung bietet demnach noch eine Anzahl ungelöster Probleme.

b) Temperaturabhängigkeit der Löschung nach Gl. (7).

Gleichung (12) enthält die Gleichgewichtskonstante K. Diese ist nun bekanntlich eine Funktion der Temperatur; nach der Beziehung von van t'Hoff (Reaktionsisochore) gilt:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{Q}{R \cdot T^2}$$

oder K in expliziter Form ausgedrückt:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{Z_1}{Z_2} \cdot e^{\frac{(q_2 - q_1)}{R \cdot T}},$$

worin Z_1 und Z_2 die Stoßzahlen der beiden in entgegengesetzter Richtung zueinander im Gleichgewicht verlaufenden Reaktionen $A + B \rightarrow AB$ und $AB \rightarrow A + B$ bedeuten, und $q_2 - q_1 = Q$ die Differenz der Aktivierungsenergien darstellt.

Setzen wir den Ausdruck für K in Gl. (12) ein, dann erhalten wir:

$$J = \frac{J_0}{1 + 1 \cdot \left(\frac{Z_2}{Z_1}\right) \cdot \frac{C_{B_0}}{e^{\frac{Q}{RT}}}} \quad \text{oder} \quad J = \frac{J_0}{1 + C \cdot \frac{C_{B_0}}{e^{\frac{Q}{RT}}}},$$

$$\text{wenn} \quad C = \frac{Z_2}{Z_1}.$$

Für konstantes C_{B_0} bei verschiedenen Temperaturen läßt sich dann schreiben:

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{\text{const}}{e^{\frac{Q}{RT}}}}$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß mit zunehmender Temperatur „J" kleiner wird, also stärkere Löschung eintritt. Damit sagt die Formel das gleiche aus, wie die Formel von Wawilow und Frank (S. 316).

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden die Fluoreszenzeigenschaften von Monomethin-zyanin-Farbstoffen in wässeriger Lösung, sowohl in monomerer als reversibel polymer gelöster Form untersucht. Die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz des Pseudo-isozyanin-diäthylchlorids als Vertreter eines in wässeriger Lösung polymerisierten Monomethin-zyanins, wird mit der von Chinolinrotchlorid (in wässeriger Lösung monomer gelöst) verglichen. Bei den polymerisierten Farbstoffen ergibt sich die Fluoreszenzintensität als eine Funktion der Konzentration der polymeren Molekeln.

Die Fluoreszenz des Chinolinrots kann durch organische und anorganische Löschsubstanzen, z. B. H^+, OH^--Ionen, Phenole, Dioxy- und Trioxybenzole gelöscht werden. Es zeigt sich dabei, daß man immer einen Überschuß an Löschsubstanz aufwenden muß, um eine eben merkliche Löschung zu erhalten. Dieses Ergebnis wird auch bei weiteren Literaturbeispielen als bestätigt befunden. Im Hinblick auf die im zweiten Teil (nächstes Heft dieser Zeitschrift) angeführten, bei der Fluoreszenzlöschung der polymerisierten Monomethin-zyanine herrschenden Verhältnisse verdient diese Tatsache besondere Beachtung. Im weiteren Verlauf wird die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung bei Flüssigkeiten gezeigt und eingehend diskutiert. Die Fluoreszenzlöschergebnisse an Chinolinrotchlorid werden an Hand der bestehenden Fluoreszenzlöschtheorien kritisch besprochen und ein wahrscheinlichster Löschmechanismus angegeben. Schließlich wird in einer kürzeren mathematischen Abhandlung auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes eine formale Darstellung der Fluoreszenzlöschkurven monomer gelöster fluoreszierender Farbstoffe gegeben. Die Gültigkeit der hierbei abgeleiteten Formel wird an verschiedenen Beispielen geprüft und hierbei eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden.

(Ein zweiter Teil folgt.)

Aus dem van't Hoff-Laboratorium der Reichsuniversität Utrecht (Holland).

Das Silbersol.

Von H. R. Kruyt und H. L. van Nouhuys (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 27. Juni 1940)

Problemstellung.

Wir haben die Konstitution der Doppelschicht eines Edelmetallsols, und zwar des Silbersols, einer Untersuchung unterzogen.

Die bestehenden Auffassungen über die Doppelschicht der Edelmetallsole scheinen einander nämlich zu widersprechen.

Auf der einen Seite erachtet Pauli die Sole durch komplexe Ionen peptisiert. So findet er für die Konstitution von in verdünnter HCl zerstäubten und durch Elektrodekantierung konzentrierten Goldsolen (1)

$$\overline{|Au|}\,Au\,Cl_2^- + H^+$$

und für Platinsole (2)

$$\overline{|Pt|}\,Pt\,Cl_4^{--} + 2\,H^+.$$

Pennycuick findet für in H_2O zerstäubte Pt-Sole (3) folgendes Bild:

$$\overline{|Pt|}\,Pt(OH)_6^{--} + 2\,H^+.$$

Pauli schlägt für Silbersole (4), die in verdünnten NaOH-Lösungen zerstäubt sind, das folgende Bild vor:

$$\overline{|Ag|}\,Ag\,O^- + Na^+.$$

Verwey und de Boer (5) erklären die Peptisierung der Edelmetalle in derselben Weise, wie sie das für die negative Kohle tun.

Im Gegensatze zu Kruyt und de Kadt (6), die sich die negativen Kohleteilchen durch COO-Gruppen peptisiert dachten, nehmen Verwey und de Boer (5) an, daß das Kohleteilchen sich, wie Frumkin (7) gezeigt hat, wie eine Sauerstoffelektrode benimmt, während zugleich eine monomolekulare Oberflächenoxydhaut vorhanden ist. Infolge des Sauerstoffelektroden-Charakters der Kohle fungieren die H^+ und die OH^- als potentialbestimmende Ionen.

Zwischen den Kohleteilchen und der intermizellaren Flüssigkeit kann ein Potentialgefälle gezeichnet werden, wie in Fig. 1 angegeben ist.

Bei bestimmtem p_H der intermizellaren Flüssigkeit ist die Potentialdifferenz $E - E_0$ gänzlich bestimmt. Für die Sauerstoffelektrode ist dieser Wert positiv. Das Oberflächenoxyd vertritt einen zusätzlich positiven Potentialsprung (positiv gerechnet vom Teilchen nach der Flüssigkeit).

Wenn wir mit der Potentialkurve vom Niveau A ausgehen, läuft diese steil nach unten, während wir bei genügender Besetzungsdichte mit Oxyd unter dem Niveau B landen. Zu guter Letzt müssen wir mit der Potentialkurve wieder in B ankommen; die Kurve biegt also um, wie es in der Figur gezeichnet ist. Dies ist möglich, wenn hier in der Flüssigkeit positive Ionen dem Teilchen gegenüberstehen.

Die Peptisierung der edlen Metalle wollen Verwey und de Boer (5) auf ganz dieselbe Weise erklären. Hier tritt also ein Gegensatz zwischen der Auffassung von Verwey und de Boer und der von Pauli hervor.

Wir haben uns das Ziel gesetzt, am Silbersol die beiden Auffassungen kritisch zu untersuchen. Wir wählten das Silbersol, weil das Silber nur eine Valenz hat, so daß in der Doppelschicht stets einwertige Silberverbindungen vorausgesetzt werden können.

Wir haben unser Ziel zu erreichen getrachtet mittels:

1. Untersuchung, unter welchen Umständen sich stabile Silbersole bilden (Peptisierung);

2. Feststellung des Verhaltens der gewonnenen Sole gegenüber verschiedenen Elektrolyten.

I. Kapitel: Peptisierung.

§ 1. Herstellung stabiler Sole.

Wir stellten stabile Silbersole her:

1. Durch elektrische Zerstäubung nach Bredig.

2. Durch Reduktion gesättigter AgOH-Lösungen nach Kohlschütter.

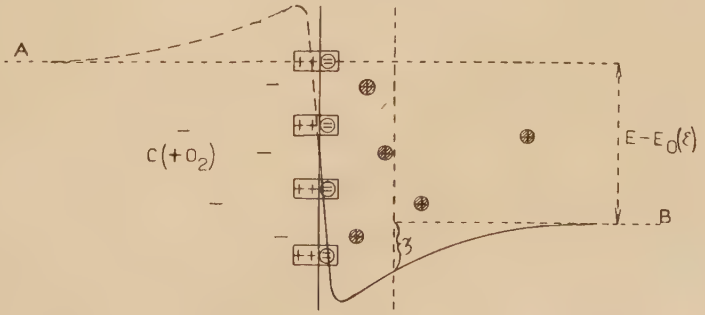


Fig. 1

§ 2. Das Zerstäubungsverfahren.

Die Zerstäubung wurde mit der automatisch nachregulierenden Maschine von Dr. J. G. Vogel ausgeführt. Wir sehen hier von einer Beschreibung dieser Maschine ab, da eine solche binnen kurzem in einer besonderen Veröffentlichung von H. R. Kruyt und J. G. Vogel erscheint[1]).

Die Umstände, unter denen wir die Zerstäubungsexperimente ausführten, waren die folgenden:

1. Wir zerstäubten von der Rijksmunt hergestellte Silberdrähte aus sehr reinem Silber (Feingehalt 99,99 Proz.; Durchmesser 2,5 mm).

2. Es wurde Gleichstrom von der Spannung 220 Volt verwendet. Beim Übergange des Bogens zeigte das Voltmeter im Mittel 30—40 Volt an.

3. Die Stromstärke (gemessen bei Kurzschließung) betrug 7 Ampere.

4. Die Zerstäubungsgeschwindigkeit betrug 0,15—0,25 g kolloiden Silbers per Stunde.

5. Die Zerstäubungsdauer belief sich auf 15—30 Minuten. Die Selbstinduktion und der Kommutator waren stets eingeschaltet.

Die Silberdrähte zeigten während des Zerstäubens ziemlich stark die Tendenz, zusammenzukleben.

Unsere ersten Zerstäubungsexperimente führten wir auf dieselbe Weise wie Vogel in einem ausgedampften Jenaer Becherglas von 600 ccm Inhalt mit Jenaer Rührer aus. Wir kühlten das Becherglas mit strömendem Wasser, wodurch die Temperatur während des Zerstäubens höchstens auf 30 bis 40° C anstieg.

Die Sole, die auf die in diesem Paragraphen beschriebene Weise bereitet sind, enthalten an kolloid-dispersem Silber ungefähr die Menge von 1 Milliatom/Liter. Wir haben bei unserer Untersuchung stets mit derartigen, verdünnten Objekten gearbeitet.

§ 3. Zerstäubungsexperimente in verdünnten NaOH-Lösungen.

Als Zerstäubungsmittel wählten wir zunächst nach dem Vorbilde von Pauli verdünnte, kohlensäurefreie NaOH-Lösungen, deren Stärke zwischen 10^{-4} und 10^{-2} N. wechselte.

In NaOH-Lösungen der Stärke 10^{-4} N. entstehen stabile Sole, die im durchfallenden Lichte eine lichtbraunrote Farbe besitzen und im auffallenden Lichte einen starken grauen Tyndall-Effekt zeigen. Unter dem Ultramikroskope sind große Teilchen in allerlei Farben zu sehen (vor allem Rot, Grün und Blau). In dem Maße, in welchem die Konzentration der NaOH steigt, wird der Tyndall-Effekt geringer und das Ultramikroskop gibt ein Bild mit beträchtlich kleineren Teilchen. Die Farbe im durchfallenden Lichte wird dunkler braun. In NaOH-Lösung der beiläufigen Stärke $3 \cdot 10^{-3}$ N. entsteht ein beinahe amikronisches Sol.

Die Sole, die in Lösungen einer zwischen 10^{-4} und ca. $3 \cdot 10^{-3}$ N. variierenden Stärke hergestellt sind, können nach Zentrifugieren in geschlossenen Jenaer Stöpselflaschen monatelang unverändert erhalten werden.

Die Zerstäubung geht Hand in Hand mit einer Elektrolyse, worauf vor allem Pauli hingewiesen hat. Wir haben untersucht, welche Veränderungen hierdurch im Solmittel auftreten. Die NaOH-Konzentration bleibt naturgemäß konstant. In allen Solen jedoch entsteht AgOH in der Sättigungskonzentration (ungefähr 10^{-4} N.).

Das AgOH kann auf zwei Arten bestimmt werden:

1. Durch Titrieren. Wir können ein bekanntes Volumen Sol (z. B. 25 oder 50 ccm) mit einigen ccm gesättigter KNO_3-Lösung fällen und nach der Fällung des Silbers filtrieren. Im Filtrat kann dann das AgOH nach der Methode von Volhard mit einer 0,01 n KCNS-Lösung titriert werden.

2. Durch KJ-Zufügung in kleinen Konzentrationen.

Wir wollen dies mit folgendem Beispiel erläutern:

Angenommen, wir haben ein Sol, das AgOH in einer Konzentration $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ N enthält. Wir pipettieren 5 ccm in Ausflockgläschen. Hierzu fügen wir 5 ccm einer sehr verdünnten KJ-Lösung in Stärken zwischen 10^{-5} und 10^{-3} N.

Nehmen wir nun soviel KJ-Zusatz an, daß die Endkonzentration 10^{-4} N. beträgt. Die Endkonzentration des AgOH beträgt $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ N. Das KJ reagiert mit dem AgOH unter Bildung von AgJ, das sich in kolloidem Zustande abscheidet, und zwar, da hier ein Überfluß an AgOH ist, als positives AgJ-Sol. Dieses positive Sol flockt das negative Silbersol aus. In dem Ausflockgläschen entstehen dann auch wirklich unmittelbar nach dem Zufügen des KJ Flöckchen.

Das positive AgJ-Sol entsteht mit KJ in Konzentrationen bis zu $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ N. Bis zu dieser Konzentration also tritt Ausflockung des Silbersols auf. Fügen wir KJ in größeren Konzentrationen als $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ N. hinzu, dann wird das ganze AgOH in AgJ umgesetzt, das durch den Überschuß an KJ zu negativem AgJ-Sol peptisiert wird, das keine ausflockende Wirkung auf das Silbersol ausübt. Dieses bleibt dann auch stabil.

[1]) Siehe auch: Diss. Vogel (Utrecht 1938).

Indem wir also in Ausflockgläschen die Konzentration des KJ bestimmen, bei welcher gerade noch Ausflockung des Silbersols auftritt, finden wir die Konzentration des AgOH.

Wir haben die Elektrolyse verdünnter NaOH-Lösungen zwischen Silberpolen besonders studiert. Hierbei ergab sich, daß außer molekulardispersem AgOH auch kolloides Silberoxyd und festes Silberoxyd gebildet werden. Mit Hilfe des KJ kann das kolloide Silberoxyd auch in den Solen nachgewiesen werden, was wir an folgendem Beispiel erläutern werden.

Wir zerstäubten ein Sol in einer NaOH-Lösung der Stärke $2 \cdot 10^{-3}$ N.

Die Menge des AgOH (bestimmt durch Titration) betrug $7 \cdot 10^{-5}$ N. Mit KJ wurde ein größerer Wert gefunden, nämlich $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ N.

Durch das Titrieren wird nur das molekulardisperse AgOH bestimmt, mit KJ zugleich auch das kolloide Silberoxyd, denn dieses löst sich infolge des Hinzufügens von KJ.

Um die Sole vom kolloiden Silberoxyd und vom festen Silberperoxyd zu befreien, haben wir sie nach Ablauf der Zerstäubung stets unmittelbar 15—30 Minuten zentrifugiert (3000 Touren).

§ 4. Zerstäubungsexperimente in AgOH-Lösungen und in destilliertem Wasser.

Die Anwesenheit von NaOH im Zerstäubungsmittel ist zur Erlangung eines stabilen Silbersols nicht notwendig. Dieses entsteht auch, wenn man die Zerstäubung in einer gesättigten AgOH-Lösung (Stärke ca. 10^{-4} N.)[2]) vornimmt. Dabei bildet sich dann ein Sol, das in durchfallendem Lichte eine hellbraune Farbe hat, während in auffallendem Lichte ein starker grauer Tyndall-Effekt wahrzunehmen ist. Im Ultramikroskope sind grobe Teilchen in allerlei Farben zu sehen. Das Sol ähnelt völlig den in NaOH-Lösungen der Stärke 10^{-4} N. erhaltenen Produkten. Stabile Sole erhält man auch, wenn man die Zerstäubung in doppelt destilliertem Wasser ausführt. Hierbei bildet sich AgOH in einer Konzentration von ca. 10^{-4} N. Wird nur einige Minuten zerstäubt, dann bildet sich AgOH der Konzentration $1—2 \cdot 10^{-5}$ N. Doch können die so gewonnenen Sole einige Wochen in geschlossenen Jenaer Stöpselflaschen bewahrt werden. Offenbar ist die geringe Menge AgOH bereits ausreichend, um die Sole einigermaßen zu stabilisieren.

§ 5. Die Bereitung stabiler Reduktionssole nach Kohlschütter.

Stabile Sole können nach Kohlschütter (8) erhalten werden, indem man in einem, auf einem Wasserbade erhitzten Rundkolben, der gesättigtes AgOH mit einem Überschusse festen Silberoxyds am Grunde enthält, durch einige Stunden unter regelmäßigem Schütteln gasförmigen Wasserstoff leitet (gewaschen durch einige Waschfläschchen mit alkalischem Pyrogallol). Die so gewonnenen Sole sehen in durchfallendem Lichte hellbraun aus und haben in auffallendem Lichte starken Tyndall-Effekt. Unter dem Ultramikroskop sind große gelbe Teilchen zu sehen.

Schönere Reduktions-Sole entstehen, wenn man dem AgOH vor der Reduktion NaOH einer Konzentration von ca. 10^{-3} N. beifügt. Der Tyndall-Effekt ist dann beinahe verschwunden, und unter dem Ultramikroskope sind nur sehr kleine Teilchen zu sehen.

Die Erwartung ist naheliegend, daß die Reduktions-Sole und die Zerstäubungs-Sole analoge Eigenschaften aufweisen werden, denn beide enthalten in der intermizellaren Flüssigkeit AgOH in der Sättigungskonzentration und meist auch NaOH.

Der einzige Unterschied besteht in der Gasatmosphäre, in der die Sole gebildet werden. Um diesen Einfluß zu untersuchen, haben wir Zerstäubungsexperimente in Stickstoff- und Wasserstoff-Atmosphären ausgeführt.

§ 6. Zerstäubungsexperimente in Gasatmosphären.

Wir haben Zerstäubungsexperimente in Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Atmosphären ausgeführt. Es war nötig, hierzu eine geschlossene Apparatur zu bauen, wobei auf die bereits vorhandene Zerstäubungsmaschine Rücksicht zu nehmen war.

Der Vorteil des Zerstäubens in einer geschlossenen Apparatur besteht nicht nur in der Tatsache, daß wir die Gasatmosphäre regeln können, sondern auch in dem Umstande, daß während der Zerstäubung keine Einwirkung von CO_2 auf das alkalische Mittel stattfindet.

---

[2]) Gesättigte AgOH-Lösungen erhält man, indem man festes Ag_2O einige Zeit mit destilliertem Wasser kocht und dafür sorgt, daß das CO_2 aus der Luft keinen Einfluß auf die Lösung ausüben kann. Wir haben das Silberoxydpräparat nach der Vorschrift von Kohlschütter (8) hergestellt, indem wir 500 ccm 0,1 N. Silbernitratlösung in einer Jenaer Stöpselflasche bei 70° C mit 550 ccm 0,1 N. kohlensäurefreier NaOH fällten, hierauf den Niederschlag sich setzen ließen und dann 20—30mal erst mit einfach und dann mit doppelt destilliertem Wasser dekantierten. Es ist nötig, das Präparat in einer geschlossenen Stöpselflasche aufzubewahren, weil sonst unter dem Einflusse der Kohlensäure aus der Luft Ag_2CO_3 gebildet wird.

Wir haben mit Hilfe der hiesigen Firma Laméris eine gläserne Vorrichtung entworfen, deren Einrichtung und Wirkungsweise wir an Hand der Fig. 2 besprechen werden.

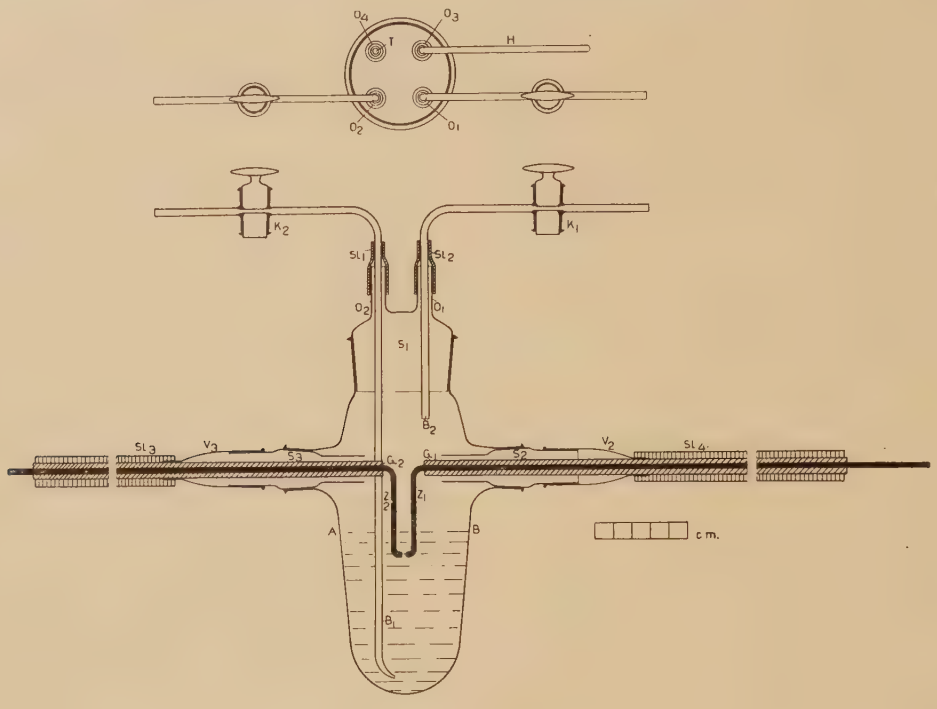


Fig. 2

Der kleine Apparat ist aus Fischer-Glas verfertigt. Er besitzt drei Öffnungen, eine oben und zwei seitlich. Diese können mit den Schliffstücken S_1, S_2 und S_3 verschlossen werden.

Das Schleifstück S_1 besitzt vier Öffnungen O_1, O_2, O_3 und O_4, in denen mittels Schlauchstückchen Sl_1 und Sl_2 ein Zuleitungsröhrchen B_1 und ein Ableitröhrchen B_2 montiert werden können. In den zwei übrigbleibenden Öffnungen kann ein Thermometer T und ein Heber H zur Entnahme des Sols angebracht werden.

Die dickwandigen Glaskapillaren G_1 und G_2 mit den Silberdrähten Z_1 und Z_2 können in dem Apparate mittels der Schliffstücke S_2 und S_3 befestigt werden. Die Öffnungen, die dabei zwischen dem Glas der Kapillare und dem Schliffstücke bleiben, werden mit dem sehr geschmeidigen Gummi V_2 und V_3, dem Finger eines Gummihandschuhs verschlossen. Hierzu schieben wir sie mit der großen Öffnung über die Schliffstücke S_2 und S_3 und an der anderen Seite mit einem kleinen Loch über die Kapillaren. Um einen gasdichten Abschluß zu erlangen, bringen wir an den Enden der Finger Paraffin in dünner Schicht an, während wir überdies die Schlauchstückchen Sl_3 und Sl_4, mit denen die Kapillaren im Zerstäubungsapparate befestigt werden, teilweise über die Finger hin schieben.

Dank dem Umstande, daß wir zum Abschluß geschmeidigen Gummi verwenden, können die Elektroden sich während der Zerstäubung noch bewegen, was im Hinblick auf die automatische Nachregelung nötig ist.

Vor dem Beginn einer Zerstäubung füllten wir den Apparat stets bis zum Niveau AB mit dem Zerstäubungsmittel, leiteten hierauf $^1/_2$ oder 1 Stunde lang das gewünschte Gas hindurch und brachten dann die Zerstäubungsmaschine in Gang, während das Gas andauernd durchsprudelte. Der Gasstrom sorgte dann für Durchmischung des zerstäubten Sols.

Für die Dauer der Zerstäubung setzten wir den kleinen Apparat in ein Becherglas von 600 ccm, durch welches Leitungswasser in ununterbrochenem Strome geführt wurde. Demzufolge stieg die Temperatur während der Zerstäubung auf höchstens 40—50° C.

Wir haben Zerstäubungsexperimente in Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Atmosphären ausgeführt.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und durch einen Natronkalkturm, ein

Waschfläschchen mit destilliertem Wasser und einen Wattefilter geführt.

Der Stickstoff wurde ebenfalls einer Bombe entnommen und von Sauerstoff befreit nach der Methode von van Brunt (9) mit Hilfe einer Waschflasche, die in Fig. 3 abgebildet ist.

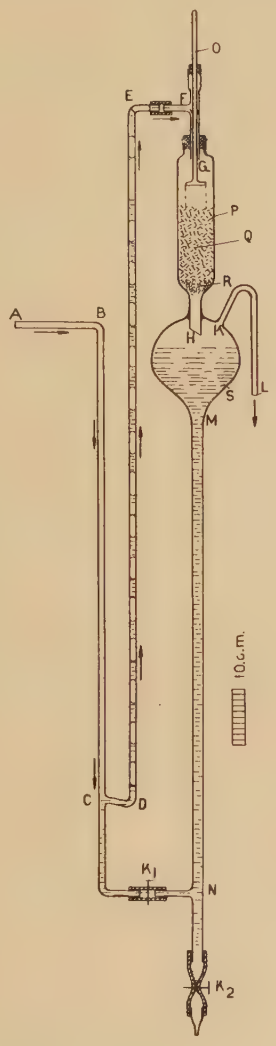


Fig. 3

Der Behälter S ist mit einer gesättigten Lösung von NH_4Cl gefüllt, die mit einem gleichen Volumen starken Ammoniaks (Dichte 0,9) gemischt wurde. P enthält Kupferwolle Q auf einer Lage Glaswolle R. Solange kein Gas durchgeleitet wird, sind auch die Röhren BC, DE und MN mit Flüssigkeit gefüllt. Nach dem Aufdrehen der Bombe wird die Flüssigkeit in BC weggedrückt. Beabsichtigt wird, daß das Gas hierauf im Rohr DE steigt, abwechselnd mit ungefähr gleichen Volumina Flüssigkeit, wie in der Figur angegeben. Wir können diesen Vorgang mit Hilfe des Quetschhahnes K_1 regulieren.

Das Gas und die Flüssigkeit verfolgen den Weg DEFG. Die Flüssigkeit wird mit Hilfe von O über die Kupferwolle versprüht, und auch das Gas streicht längs dieser. Der im Gase vorhandene Sauerstoff oxydiert das Kupfer. Das gebildete Kupferoxyd wird durch die ammoniakale Flüssigkeit sofort gelöst, so daß die Oberfläche ihre Wirksamkeit bewahrt. Nachdem das Gas die Kupferwolle entlang gestrichen ist, verläßt es die Waschflasche via KL. Die Flüssigkeit sammelt sich im Behälter S. Sie enthält das gelöste Kupferoxyd in komplexem Zustande. Das Kupfer kommt vornehmlich im einwertigen Zustande vor, weil das zweiwertige Kupfer durch den Kontakt mit dem Übermaß an Kupferwolle reduziert ist. Wenn der Stickstoff mit der Flüssigkeit in DE in die Höhe steigt, wird bereits ein Teil des Sauerstoffes weggenommen, weil dieser das einwertige Kupfer zu zweiwertigem Kupfer oxydiert.

Der auf die beschriebene Weise gewaschene Stickstoff ist mit NH_3 verunreinigt. Dieses wird aus dem Gase mit Hilfe von vier Waschfläschchen mit starker Schwefelsäure entfernt. Dahinter schalten wir noch einen Natronkalkturm und ein Waschfläschchen mit destilliertem Wasser.

Wenn wir das Gas ungefähr $^1/_2$ bis 1 Stunde lang durchströmen ließen, konnten wir im Waschfläschchen mit destilliertem Wasser immer mit Neßler's Reagens eine Spur Ammoniak nachweisen.

Das einzige Bedenken gegen die Methode von van Brunt besteht also darin, daß der von O_2 gereinigte Stickstoff eine Spur NH_3 enthält.

Wir haben deshalb auch Zerstäubungsexperimente vorgenommen, bei denen der Stickstoff durch zwei Waschfläschchen mit alkalischem Pyrogallol und ein Waschfläschchen mit destilliertem Wasser gewaschen wurde. Wir erhielten hierbei dieselben Ergebnisse.

Der Wasserstoff schließlich wurde ebenfalls einer Bombe entnommen und auch durch zwei Waschfläschchen mit alkalischem Pyrogallol und ein Waschfläschchen mit destilliertem Wasser gewaschen.

Wir haben in den drei genannten Gasatmosphären Zerstäubungsexperimente in folgenden Medien ausgeführt:

a) doppelt destilliertes Wasser;

b) NaOH-Lösungen einer Stärke von ungefähr 10^{-3} N.

Die Dauer einer Zerstäubung betrug stets ungefähr 5 Minuten.

In den drei Gasatmosphären verläuft die Zerstäubung auf dieselbe Weise wie an der Luft. Die Sole haben ein Aussehen, das dem der im entsprechenden Medium an der Luft bereiteten Sole gleicht. Sie enthalten AgOH in der Sättigungskonzentration. Die Elektrolyse-Vorgänge, denen die Bildung von AgOH zu danken ist, werden also offenbar nicht von der Gasatmosphäre beeinflußt.

Wir haben niemals die Gewißheit, daß wir in einer reinen Stickstoff- oder Wasserstoff-Atmosphäre zerstäuben, weil sich während des Überganges des Bogens immer etwas Sauerstoff infolge Elektrolyse oder thermischer Zerlegung des Wassers entwickeln kann.

Wenn wir nach der Zerstäubung noch $^1/_2$ bis 1 Stunde lang Stickstoff oder Wasserstoff durchleiteten, veränderte sich nichts im Aussehen der Sole. Sie blieben vollkommen stabil.

An diesen Experimenten erkennen wir, daß die Art der Gasatmosphäre von untergeordneter Bedeutung für die Stabilität des Silbersols ist.

§ 7. Zerstäubungsexperimente in einer Platinschale.

Die bisher beschriebenen Silbersole sind alle in Glasgefäßen hergestellt. Während der Zerstäubung steigt die Temperatur auf 30—40° C. Dabei kann sich etwas Silikat der Glaswand im Sol lösen. Da wir Andeutungen hatten, daß das Silikat auf die Sole stabilisierend wirkt[3]), haben wir auch einzelne Zerstäubungsexperimente in einer Platinschale ausgeführt. Die Ergebnisse stimmten völlig mit den in einer Glasapparatur erhaltenen überein.

Hieraus erhellt also, daß die Peptisierung der Sole nicht dem Silikat zugeschrieben werden darf.

§ 8. Eigenschaften der Sole.

Alle bisher genannten Silbersole haben die gemeinsame Eigenschaft, daß sie durch das Einleiten von CO_2-Gas koaguliert werden. Offenbar ist die Anwesenheit von OH-Ionen von großer Bedeutung für die Stabilität des Sols.

Wir haben dies mittels Verdünnungsexperimenten eingehender bewiesen. Wir führten diese aus, indem wir in ausgedampften Jenaer Stöpselfläschchen von 50 ccm 5 ccm Sol pipettierten, hierauf 45 ccm Verdünnungsflüssigkeit beifügten, das Fläschchen schlossen und das nach 5 Minuten entstandene Bild beobachteten. Wir haben die Ergebnisse in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Konz. der OH⁻-Ionen im unverdünnten Sol	Konz. der Silberionen im unverdünnten Sol	Zusammensetzung der Verdünnungsflüssigkeit	Konz. der OH⁻-Ionen nach der Verdünnung	Konz. der Silberionen nach der Verdünnung	Bild des Sols nach 5 Min. im durchfallenden Licht
10^{-4} N.	10^{-4} N.	doppelt dest. Wasser	10^{-5} N.	10^{-5} N.	grau
10^{-4} N.	10^{-4} N.	NaOH 10^{-4} N.	10^{-4} N.	10^{-5} N.	braunorange
10^{-4} N.	10^{-4} N.	AgOH 10^{-4} N.	10^{-4} N.	10^{-4} N.	braunorange
10^{-4} N.	10^{-4} N.	$AgNO_3$ 10^{-4} N.	10^{-5} N.	10^{-4} N.	grau
10^{-3} N.	10^{-4} N.	doppelt dest. Wasser	10^{-4} N.	10^{-5} N.	braunorange grauer Tyndall-Eff.
10^{-3} N.	10^{-4} N.	NaOH 10^{-3} N.	10^{-3} N.	10^{-5} N.	braunorange kein Tyndall-Effekt

Wir haben von der Konzentration nur die Größenordnung angegeben.

Wenn die Farbe des Sols nach dem Verdünnen braun ist, ist dies ein Beweis, daß das Sol stabil bleibt. Wenn die Farbe in Grau umschlägt, koaguliert das Sol. Hier liegt dann nach 24 Stunden ein feiner grauer Niederschlag auf dem Boden des Fläschchens.

Wir sehen, daß das Sol stabil bleibt, solange die Konzentration der OH-Ionen von der Größenordnung 10^{-4} ist.

Dabei ist es von untergeordneter Bedeutung, ob die Konzentration der Silberionen 10^{-4} N. oder 10^{-5} N. beträgt. Sobald die Konzentration der OH-Ionen auf 10^{-5} N. sinkt, tritt Ausflockung des Sols auf.

Auch aus diesen Experimenten erhellt die große Bedeutung, welche die OH-Ionen für die Stabilität des Sols haben.

In dem Maße, in welchem die Konzentration der OH⁻-Ionen steigt, wird der Grenzwert für einen neutralen Elektrolyten (dies ist ein Elektrolyt, der nicht mit Silberverbindungen reagiert) größer. Wir sehen das deutlich in Fig. 4, wo der Flockungswert für KNO_3 als Funktion der Kon-

[3]) Ein Sol, das bei höherer Temperatur längere Zeit mit der Glaswand in Berührung gewesen ist, wird nämlich nicht mehr von CO_2 koaguliert.

zentration der OH-Ionen angegeben ist. Das Maximum liegt bei einer OH-Ionenkonzentration von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ N.

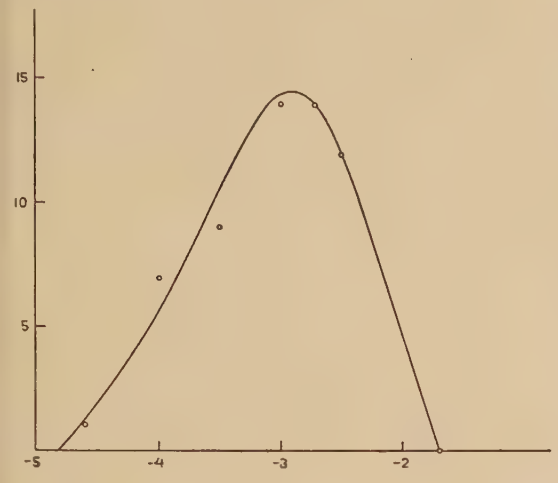


Fig. 4

Der Grenzwert wurde bestimmt, indem wir in Jenaer Ausflockgläschen, die mit warmer Chromsäure gereinigt und hierauf ausgedampft waren, 5 ccm Sol mit einem ebenso großen Volumen Elektrolytlösung verschiedener Konzentration mischten. Die Ausflockgläschen wurden mit Stanniol bedeckt. Nach 5 Minuten beurteilten wir die Farbe in durchfallendem Lichte.

Es ist notwendig, die Beobachtung nach 5 Minuten vorzunehmen, da sonst Kohlensäure aus der Luft die Sole beeinflußt und infolgedessen der Flockungswert sinkt.

Wir bestimmten die Flockungswerte bis auf 25—50 Proz.

Wir haben festgestellt, daß auch für Sole, die in Stickstoff hergestellt und nicht mit Sauerstoff in Berührung gekommen sind, die OH-Ionen von großer Bedeutung für die Stabilität sind. Sie werden nämlich durch CO_2 ausgeflockt.

An Hand der Fig. 5 werden wir angeben, wie wir dies untersucht haben.

Der gläserne Zerstäubungsapparat ist hier ebenso wie in Fig. 2 wiedergegeben. Das große Schleifstück jedoch ist etwas gedreht, so daß die vier Öffnungen mit dem Zuleitungsröhrchen CDE, dem Abflußröhrchen FGH, dem Thermometer und dem Heber MNOP unmittelbar nebeneinander sichtbar sind. Der Heber MNOP ist mit dem Ende P in einem Gummistöpsel GK montiert, der ein Ausflockgläschen VI verschließt. In dem Stöpsel befinden sich weiter ein Zuleitungsröhrchen SRQ und ein Ableitröhrchen VW.

In Fig. 5 sind ferner die beiden gläsernen T-Stücke ABCU und HKLY zu sehen, die mit den Röhren CDE und FGH und miteinander durch Schlauchstückchen verbunden sind.

Beim Beginn des Experimentes füllten wir den Behälter mit dem Zerstäubungsmittel (NaOH-Lösung 10^{-3} N.).

Die Hähne K_1 und K_2 standen offen sowie auch der Quetschhahn KK_2. Der Quetschhahn

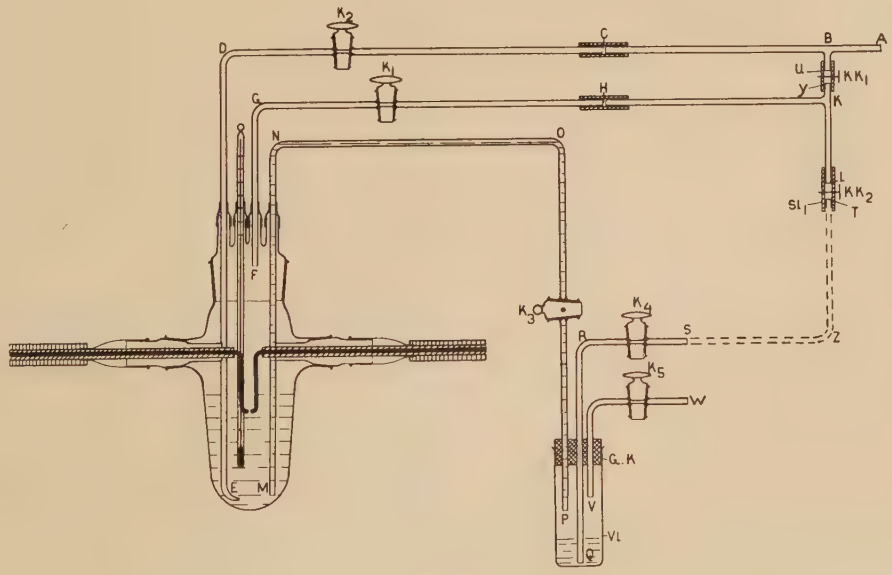


Fig. 5

KK_1 und der Hahn K_3 waren geschlossen. Der Stickstoff wurde via ABCDE eingeführt, sprudelte durch die Flüssigkeit und verließ darauf via FGHKL den Apparat. Das gestrichelt gezeichnete Rohr wurde bei diesem Versuche noch nicht verwendet, so daß das Gas von L in den Abzug austrat. Nachdem das Gas 10 Minuten durchgeleitet war, schlossen wir K_1 und K_2 und öffneten KK_1, wodurch auch das Rohr BUYK mit Stickstoff gefüllt wurde. Hierauf öffneten wir K_1 und K_2 wieder und schlossen KK_1, so daß das Gas wieder durch den Apparat sprudelte.

Durch das Ausflockgläschen VI führten wir inzwischen einen Strom von CO_2-Gas, der durch SRQ eingeleitet und durch VW abgeführt wurde.

Der Heber MNOP mußte nun noch mit dem Zerstäubungsmittel gefüllt werden. Wir schlossen hierzu KK_2, hierauf K_2 und K_1 und öffneten dann KK_1, K_1 und K_3. Die Flüssigkeit stieg in MN empor und vertrieb aus dem Heber die Luft, die durch den CO_2-Strom mitgeführt wurde. Sobald der ganze Heber mit Flüssigkeit gefüllt war, schlossen wir K_3 und K_1, öffneten KK_2, schlossen KK_1 und öffneten K_2 und K_1, so daß das Gas durch den Apparat sprudelte. Hiernach zerstäubten wir das Sol. Nach Ablauf der Zerstäubung leiteten wir noch 10 Minuten Gas hindurch und drehten K_3 auf, wodurch ein Volumen Sol in das Flockgläschen VI floß. Wir sorgten dafür, daß hier noch immer CO_2-Gas durchgeleitet wurde. Sowie das Sol in VI ankam, schlug die Farbe in Grau um, was darauf hindeutete, daß das Sol ausflockte.

§ 9. Peptisierung der Sole.

Wir haben gesehen, daß die OH^--Ionen von großer Bedeutung für die Stabilität des Sols sind. Es ist naheliegend anzunehmen, daß diese Ionen auf irgendeine Weise durch die kolloiden Teilchen aufgenommen werden und ihnen eine Ladung geben.

Wir wollen untersuchen, ob die Auffassung von Verwey und de Boer hierfür eine eingehendere Präzisierung bieten kann. Ihnen zufolge besteht das Wesentliche der Peptisierung darin, daß die H^+- und die OH^--Ionen als potentialbestimmende Ionen durch die Teilchen aufgenommen werden, während diese zugleich mit einem Oberflächenoxyd bedeckt sind.

Die Frage, die sich nun zuerst erhebt, ist folgende:

1. Können die H^+- und OH^--Ionen beim Silber als potentialbestimmend angesehen werden?

Hierzu wollen wir folgendes bemerken:

Es ist eine Tatsache, daß die edlen Metalle sich an der Luft wie eine Sauerstoffelektrode benehmen können, so daß das Elektrodenpotential vom p_H der Lösung abhängt. Es ist jedoch unrichtig, die Metallteilchen in den Solen ohne weiteres mit einer Makroelektrode zu vergleichen, wie es in den letzten Jahren von Frumkin und seinen Mitarbeitern (10) bei Pt-Solen getan wurde auf Grund ihrer elektrochemischen Untersuchungen an Pt-Elektroden in verdünnter H_2SO_4 oder KOH. Der große Unterschied besteht nämlich darin, daß bei Versuchen mit Makroelektroden letztere sich in Lösungen befinden, die keine übereinstimmenden Metallionen (zum Teile in komplexem Zustande) enthalten, während die Metallteilchen in den Solen von einer intermizellaren Flüssigkeit umgeben sind, die stets die entsprechenden Metallionen (zum Teile in komplexem Zustande) enthält, und zwar in genügend großer Konzentration, um potentialbestimmend wirken zu können. Wir beschränken uns in der folgenden Beweisführung auf eine Besprechung der Silbersole, die wir bisher beschrieben haben, die also eine Silberionenkonzentration von ungefähr 10^{-4} N. aufweisen und ein p_H von 10—11 zeigen.

Mit Hilfe einer Veröffentlichung von E. Lange und K. Nagel (11) können wir jetzt mit Sicherheit sagen, daß die Silberteilchen gegenüber der intermizellaren Flüssigkeit nicht das Sauerstoffpotential annehmen werden. Lange und Nagel haben nämlich in ihrer Veröffentlichung eine Abbildung abgedruckt (siehe Fig. 6, in der wir diese Abbildung zum Teil wiedergeben), worin die EMK verschiedener Metalle im Hinblick auf die bezüglichen Metallsalzlösungen in Abhängigkeit von der Aktivität der Metallionen angegeben sind und ferner die EMK der H_2- bzw. O_2-Elektroden in Abhängigkeit von dem p_H und dem H_2- bzw. O_2-Druck. Wir können also ablesen, mit welchem H_2- bzw. O_2-Druck ein Metall, das in einer Lösung bekannter Metallionenkonzentration und p_H steht, im Gleichgewichte ist.

Wir sehen in Fig. 6, daß der Gleichgewichtsdruck unter den Bedingungen, in denen sich unsere Silbersole befinden, ungefähr 10^{-4} Atmosphären beträgt. Da die Reaktionen mit den Solen an der Luft ausgeführt werden und der Sauerstoffdruck also $^1/_5$ Atm. betrug, ist es nicht wahr, daß die Silberteilchen das Sauerstoffpotential angenommen haben. Die Silberteilchen erlangen gegenüber der intermizellaren Flüssigkeit das Silberpotential[4]). Die Silberionen sind also potentialbe-

[4]) Wir nehmen an, daß das Silberpotential von den Silberteilchen rasch angenommen wird, für welche Annahme die Erfahrungen mit Silberelektroden in der Elektrochemie allen Grund liefern.

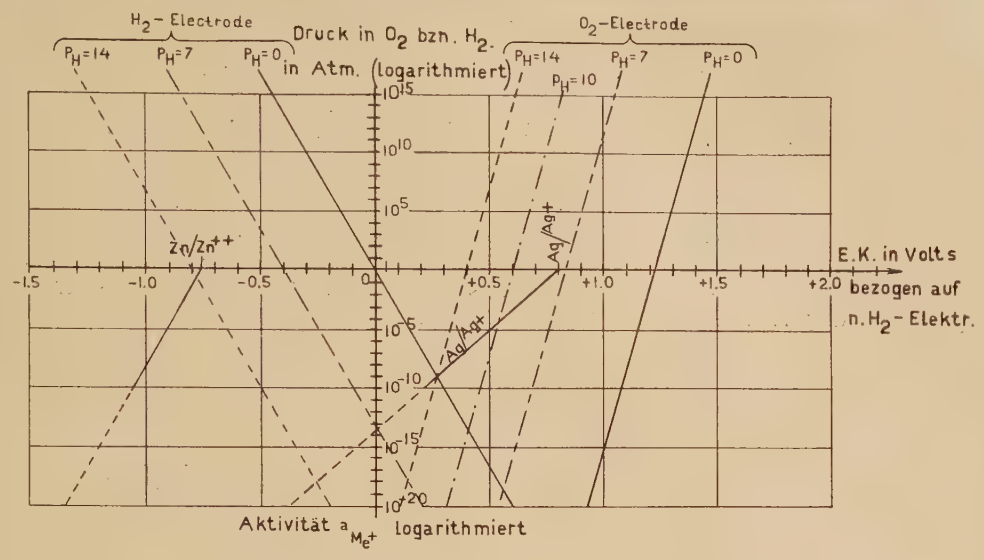


Fig. 6

stimmend und nicht die H^+- und die OH^--Ionen.

Auch in Stickstoff- oder Wasserstoff-Atmosphären nehmen die Silberteilchen gegenüber der intermizellaren Flüssigkeit das Silberpotential an.

Die Wichtigkeit der OH^--Ionen für die Stabilität der Sole ist also nicht nach Verwey und de Boer aus der Tatsache zu erklären, daß die Silberteilchen als Sauerstoffelektroden fungieren und dadurch H^+- und OH^--Ionen als potentialbestimmende Ionen assimilieren.

Wir wollen nun untersuchen, ob die Auffassung von Pauli, derzufolge die Silberteilchen Argentat-Ionen auf ihrer Oberfläche besitzen, uns helfen kann. Dies ist tatsächlich der Fall. E. Laue (12) ist es nämlich gelungen festzustellen[5]), daß AgOH amphoter ist. Er findet für das Aktivitätsprodukt:

$$a_{AgO^-} \cdot a_{H^+} = 2 \cdot 10^{-18}.$$

In jeder Lösung, die gleichzeitig Silber- und OH^--Ionen enthält, bilden sich Argentat-Ionen nach folgendem Gleichgewicht:

$$Ag^+ + 2\,OH^- \rightleftarrows AgO^- + H_2O. \qquad (1)$$

Die von uns beschriebenen Sole enthalten alle AgOH und daher Argentat-Ionen. Wir stellen uns auf den Standpunkt, daß grade diese Ionen in starkem Maße von den Silberteilchen adsorbiert werden. Die wenigen in der intermizellaren Flüssigkeit vorhandenen Ionen werden also von den Teilchen aufgenommen. Demzufolge bilden sich in der intermizellaren Flüssigkeit wieder neue Argentat-Ionen aus den Silber- und OH-Ionen gemäß Gleichung (1). Diese Argentat-Ionen werden wieder von den Silberteilchen adsorbiert usw. Dieser Prozeß hält an, bis ein Gleichgewichtszustand entstanden ist, in welchem Argentat-Ionen auf den Teilchen anwesend sind, die sich im Gleichgewicht mit den Silber- und den OH-Ionen in der intermizellaren Flüssigkeit befinden.

Mittels der Anschauung von Pauli können wir die Bedeutung der OH^--Ionen für die Solstabilität verstehen. Denn fügen wir einem Sol NaOH bei, dann verschieben wir Gleichgewicht (1) nach rechts, wodurch wieder AgO^--Ionen von den Teilchen adsorbiert werden und die Ladungsdichte zunimmt. Das Sol wird also stabiler (siehe Fig. 4).

Beim Wegnehmen von OH^--Ionen verschiebt sich Gleichgewicht (1) nach links, wodurch die AgO^--Ionen die Teilchen verlassen und das Sol ausflockt (bei CO_2-Einheiten und Verdünnen).

Wir können auch verstehen, daß Silbersole schon von AgOH allein stabilisiert werden können, denn infolge der relativ großen Löslichkeit sind genügend OH^--Ionen anwesend (ca. 10^{-4} N.), um eine ziemlich große Ladungsdichte von AgO^--Ionen auf den Teilchen möglich zu machen.

Es ist auch verständlich, daß in Stickstoff- und Wasserstoff-Atmosphären dieselben stabilen Sole auftreten, denn die Bildung von AgOH ist von der Gasatmosphäre unabhängig.

Man könnte dazu neigen, aus obigen Betrachtungen den Schluß zu ziehen, daß wir die Auffassung von Pauli annehmen und die von Verwey und de Boer verwerfen. Das ist jedoch

[5]) Durch Löslichkeitsbestimmungen von Ag_2O in NaOH.

nicht der Fall. Die Überlegung von Verwey und de Boer kann nämlich neben der von Pauli von großem Werte für uns sein, falls wir sie auf die richtige Art interpretieren. Wir müssen nicht die zpezielle Form ihrer Betrachtungen übernehmen, doch können wir sehr wohl von dem Gedanken Gebrauch machen, der diesen zugrunde liegt. Wir werden dies im folgenden Paragraphen eingehender auseinandersetzen.

§ 10. Synthese der Auffassungen von Verwey-de Boer und der von Pauli.

Die Auffassung von Verwey und de Boer kann uns lehren, daß, wie immer wir uns auch die Doppelschicht zusammengesetzt denken wollen, wir stets ein Potentialgefälle zwischen dem Teilchen und der intermizellaren Flüssigkeit werden zeichnen können, das thermodynamisch zu vertreten ist. Verwey (13) hat hierzu elektrochemische Begriffe und Betrachtungen in die Kolloidchemie eingeführt, die der Arbeit E. Lange's (14) entnommen sind.

Die zwei Phasen — Teilchen und Flüssigkeit — besitzen jede ein inneres Potential, das sog. Galvani-Potential φ. Der Unterschied $\Delta\varphi$ der beiden Galvani-Potentiale ist gleich dem Grenzflächenpotential χ_{12} zwischen dem Teilchen und der Flüssigkeit, vermehrt um das Doppelschichtenpotential D. Als Gleichung:

$$\Delta\varphi = \chi_{12} + D \qquad (2)$$

Der Wert des $\Delta\varphi$ wird von der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen in der intermizellaren Flüssigkeit bestimmt.

Bei jedem Kolloid muß die Beziehung (2) erfüllt sein.

Wir wollen an der Kohle und an den edlen Metallen untersuchen, ob dies der Fall ist.

Die Kohle kann sich an der Luft wie eine Sauerstoffelektrode benehmen. Die potentialbestimmenden Ionen sind also die H^-- und die OH^--Ionen. Der Wert des $\Delta\varphi$ ist stark positiv. Der absolute Wert ist allerdings unbekannt, aber gegenüber der N-Wasserstoffelektrode ist das Potential in einer Lösung mit $p_H = 7$ ungefähr gleich 800 m/Volt. Der Wert des χ_{12} ist unbekannt, aber er ist sicher nicht größer als das Potential der Sauerstoffelektrode, denn sonst wäre keine positive Kohle möglich. Um den negativen Charakter der negativen Kohle (also einen negativen Wert des D) erklären zu können, ist daher die Existenz eines außerordentlichen χ-Potentials mit einem positiven Werte notwendig. Verwey und de Boer suchen dieses im Oberflächenoxyd, wie wir schon auf S. 325 berichtet haben.

Den negativen Charakter der edlen Metalle (also einen negativen Wert des D) wollen Verwey und de Boer auf dieselbe Weise wie bei der negativen Kohle auslegen.

Wir sind zu dem Schlusse gekommen, daß die Silberteilchen gegenüber der intermizellaren Flüssigkeit nicht das Sauerstoff-, sondern das Silberpotential annehmen. Ferner erachten wir die Teilchen mit Argentat-Ionen bedeckt. Unsere Aufgabe ist, zu untersuchen, ob unter diesen Umständen die Beziehung (2) erfüllt werden kann.

Der Wert der $\Delta\varphi$ ist bei den Silbersolen (Silberionenkonzentration ungefähr 10^{-4} N.!) positiv. Der absolute Wert ist allerdings unbekannt, aber in Fig. 6 sehen wir, daß der Nullpunkt, gerechnet in bezug auf die N-Wasserstoffelektrode, bei einer Silberionenkonzentration von ungefähr 10^{-14} N. liegt[6]).

Der Ladungsnullpunkt von Silber für die Adsorption von Silberionen ist von Proskurnin und Frumkin (15) bei Abwesenheit von Gasen und bei Anwesenheit von 1 N. KNO_3 bestimmt. Er liegt bei einer Silberionenkonzentration von ungefähr 10^{-5} N. Aus der Arbeit von Frumkin über die Elektrokapillarkurve wissen wir, daß der Ladungsnullpunkt von Quecksilber infolge der Adsorption von Salzen verschoben wird, und zwar nach kleineren Werten von $E - E_0$. Der Ladungsnullpunkt von Silber liegt also bei Abwesenheit von KNO_3 wahrscheinlich bei einer Konzentration, die größer ist als 10^{-5} N. Mangels eines definitiven Wertes wollen wir zur Orientierung annehmen, daß der Ladungsnullpunkt bei ca. 10^{-4} N. liegt. Der Wert des $\Delta\varphi$ ist bei dieser Konzentration positiv (in bezug auf die N-Wasserstoffelektrode ungefähr 600 m/Volt). Im Ladungsnullpunkt ist das D gleich Null. Der Wert des χ_{12} ist also positiv.

Wir nehmen an, daß das χ_{12} konstant ist. Für (2) können wir schreiben:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi - \chi_{12} &= D \\ E - E_0 &= D. \end{aligned} \qquad (2a)$$

Was wird aus dieser Betrachtung, wenn nun AgO^--Ionen auf den Teilchen sitzen?

Die Argentat-Ionen sind Dipole mit dem positiven Teil auf den Silberteilchen. Sie stellen ein außerordentliches χ-Potential mit einem positiven

[6]) Beim Silber ist der Nullpunkt der Volta-Potentialdifferenz $\Delta\Psi$ bekannt, dank der Arbeit von Andauer und Lange (14). Er liegt bei einer Konzentration von ungefähr 10^{-18} N. Wenn die Werte der χ-Potentiale der Silber- und der Wasserphase in bezug auf das Vakuum bekannt wären, könnten wir aus dem Nullpunkt des $\Delta\Psi$ den Nullpunkt des $\Delta\varphi$ berechnen. Bisher jedoch kennt man die χ-Potentiale hierzu viel zu wenig.

Werte vor. Nun müssen wir für (2a) schreiben:

$$E - E_0 = \chi_{dip.} + D. \qquad (2b)$$

Der Wert von $E - E_0$ in Silbersolen, die AgOH in einer Konzentration von ungefähr 10^{-4} N. enthalten, ist wahrscheinlich ungefähr Null oder vielleicht schwach negativ. Das $\chi_{dip.}$ ist positiv, das D negativ. Wir sehen, daß (2b) erfüllt werden kann, wenn das $\chi_{dip.}$ und das D einander an absolutem Werte ungefähr gleich sind. Die Beziehung kann erst quantitativ erprobt werden, wenn einerseits der Ladungsnullpunkt von Silber unter normalen Umständen (Luft und Abwesenheit von Salzen) und anderseits die Werte des $\chi_{dip.}$ und des D bekannt sein werden.

Wir können aber qualitativ sehr gut einsehen, daß eine thermodynamisch vertretbare Potentialkurve gezeichnet werden kann, wenn komplexe Ionen des Typus AgO in der Doppelschicht anwesend sind. Wir können auch mit Sicherheit sagen, daß Silbersole, die AgOH enthalten, nur von AgO^--Ionen peptisiert werden können. Eine Peptisierung nach

$$\overline{|Ag|}\ominus + Ag^+$$

ist ausgeschlossen, da wir uns ganz in der Nähe des Ladungsnullpunktes befinden. Und eine Peptisierung nach

$$\overline{|Ag|}\,OH^- + Ag^+$$

ist nicht möglich, da wir dann keine thermodynamisch vertretbare Potentialkurve zeichnen können.

Wir können am Rande von Silberteilchen, die durch Argentat-Ionen aufgeladen werden, eine Potentialkurve zeichnen, wie sie in Fig. 7a dargestellt ist. Wenn wir diese Kurve mit derjenigen vergleichen, die Verwey und de Boer für die negative Kohle gezeichnet haben (siehe Fig. 1) (und die sie auch für die edlen Metalle als gültig erachten), dann fällt es auf, daß bei der Kurve von Verwey und de Boer die Potentialdifferenz innerhalb des Oberflächenoxyds viel größer ist als das Doppelschichtenpotential, während bei unserer Kurve die Potentialdifferenz V innerhalb der Argentat-Ionen ungefähr gleich dem Doppelschichtenpotential D ist.

Wir können die Möglichkeit dieses letzteren einigermaßen einsehen, wenn wir einen Vergleich zweier Kondensatoren vornehmen und zwar:

1. dem Kondensator, der durch die entgegengesetzt geladenen Ionen gebildet wird, aus denen die komplexen Argentat-Ionen bestehen;

2. dem durch die AgO-Ionen mit den Gegenionen gebildeten Kondensator.

Sind die Ladungsdichten des ersten Kondensators e_1 und des zweiten e_2 und die entsprechenden Kapazitäten c_1 und c_2, dann gelten:

$$e_1 = c_1 V$$
$$e_2 = c_2 D.$$

$e_1 = e_2$; aber c_1 ist größer als c_2, da die Entfernung der Ionen in den Komplexen kleiner ist als die Entfernung der AgO^--Ionen von den Gegenionen, die zum Teil diffus über die Flüssigkeit verteilt sind.

Wenn c_1 größer ist als c_2, muß V kleiner sein als D.

Wir betrachteten soeben die AgO^--Ionen als vollkommen heteropolar, was sicher nicht der Fall ist. Die Ionen des Komplexes polarisieren einander, wodurch das V noch kleiner wird.

Bei der Beurteilung der Kapazität der Doppelschicht der AgO^--Ionen mit den Gegenionen spielt die große DK. des Wassers wahrscheinlich zum Teil eine Rolle (16), durch welche das D wieder kleiner wird.

Es ist also noch nicht möglich, aus den soeben gegebenen Kondensatoranschauungen einen feststehenden Schluß zu ziehen.

Fügen wir zu dem Sol, dessen Potentialkurve in Fig. 7a gezeichnet ist, etwas NaOH, dann nimmt die Ladungsdichte der AgO^--Ionen zu. Die Potentialkurve verändert sich hierbei, wie in Fig. 7b angegeben ist. Solange das Löslichkeits-

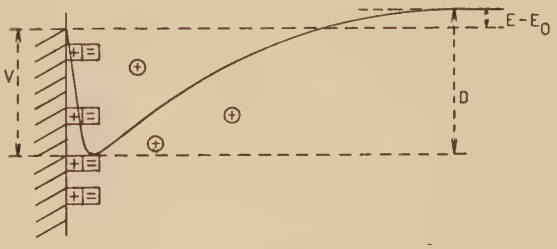


Fig. 7a

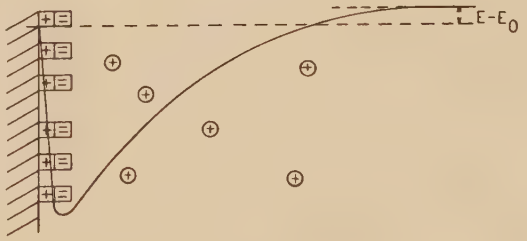


Fig. 7b

produkt von ungefähr 10^{-8} nicht überschritten wird, bleibt die Konzentration der Silberionen konstant. Es handelt sich dann um einen Peptisierungsfall, bei welchem im Gegensatze beispiels-

weise zur Peptisierung von AgJ mittels KJ der Wert von $E - E_0$ so gut wie konstant bleibt.

§ 11. Veranschaulichung der Sole.

Die Peptisierung von Silbersolen, die nur AgOH enthalten, können wir darstellen durch

$$\overline{[Ag]}\,AgO^- + Ag^+.$$

Das Merkwürdige ist, daß also die ionisierten Verbindungen in der Doppelschichte Argento-Argentate sind.

Enthalten die Silbersole zugleich NaOH, dann wird aus unserer Veranschaulichung

$$\overline{[Ag]}\,AgO^- + Na^+.$$

Hier besteht die Doppelschichte also aus Na-Argentaten.

Wir können uns noch die Frage stellen, ob die Silberteilchen vielleicht außer mit AgO^--Ionen auch noch mit monomolekularem Oberflächenoxyd bedeckt sind, wie Verwey und de Boer annehmen. Da eine Silberoberfläche sich an der Luft mit Oberflächenoxyd bedeckt, scheint uns aller Grund für die Annahme vorhanden, daß auch die Solteilchen Oberflächenoxyd enthalten werden. Aber ebenso wie die AgO^--Ionen *wird auch das Oberflächenoxyd im Gleichgewichte sein mit den Ag- und den OH-Ionen in der Zwischenflüssigkeit.* Die für die Peptisierung mittels AgO^--Ionen gegebenen Anschauungen können unverändert auf das Oberflächenoxyd übertragen werden. Und da das Oberflächenoxyd aus „Dipolen" besteht und einen zusätzlichen Potentialsprung darstellt, kann auch eine analoge Potentialkurve gezeichnet werden.

II. Kapitel:
Reaktionen verschiedener Elektrolyte.

§ 1. Methodik.

Wir haben die Wirkung fremder Elektrolyte auf die Silbersole[7]) untersucht, indem wir in mit Chromsäure gereinigten und hierauf ausgedampften Ausflockgläschen von Jenaer Glas kleine Mengen (meist 5 ccm) Elektrolytlösungen wechselnder Stärken mit gleich großen Volumina Sol vermischten und anschließend die Änderungen des visuellen Bildes und der chemischen Eigenschaften beobachteten.

Unter Stärke der beigefügten Elektrolytlösung verstehen wir im folgenden stets die Stärke nach der Hinzufügung des Sols.

Wir verwendeten Salzpräparate von Kahlbaum.

Die Lösungen und die Verdünnungen stellten wir mit sehr reinem, doppelt destilliertem Wasser her.

Wir arbeiteten immer mit Solen, die bei CO_2-Zufuhr sofort ausgeflockt wurden, und die also sehr wenig Silikat enthielten.

Wir werden besonders die Wirkung derjenigen Elektrolyte besprechen, die mit Silber- und mit OH^--Ionen reagieren können.

§ 2. Verhalten von Elektrolyten, die mit OH^--Ionen reagieren (Säuren).

Die Wirkung verdünnter Säuren auf Silbersole wird von der Konzentration der OH^--Ionen im Sol bestimmt. Dies sehen wir in Tabelle II.

Tabelle II.

Konzentration der OH^--Ionen im Sol nach Elektrolytbeifügung	Endkonzentrat. der beigefügten HNO_3	Aussehen d. Sols nach 5 Min. in durchfallendem Licht
$5 \cdot 10^{-4}$ N.	$\cdot 10^{-3}$ N.	grau
	$5 \cdot 10^{-4}$ N.	grau
	$2{,}77 \cdot 10^{-4}$ N.	braun
$2 \cdot 10^{-3}$ N.	$5 \cdot 10^{-3}$ N.	grau
	$2 \cdot 10^{-3}$ N.	grau
	$\cdot 10^{-3}$ N.	braun
$1 \cdot 10^{-4}$ N.	$\cdot 10^{-4}$ N.	grau
	$5 \cdot 10^{-5}$ N.	braun

Infolge Zusatz von Salpetersäure werden OH^--Ionen weggenommen, wodurch das Gleichgewicht der aufladenden Argentatkomplexe mit den OH^--Ionen in der intermizellaren Flüssigkeit zerstört wird und die Ladungsdichte sinkt. Solange nur ein Teil der OH^--Ionen weggenommen ist, bleibt das Sol stabil; doch tritt dann eine Vergröberung auf[8]), da die Teilchen ladungsfreie Stellen bekommen, die mit den bloßen Stellen anderer Teilchen zu größeren Agglomeraten zusammenkleben. Sowie alle OH^--Ionen weggenommen werden, flockt das Sol aus.

Dasselbe Verhalten wie Salpetersäure weisen Säuren auf wie Schwefelsäure, Essigsäure und Kohlensäure, die kein Anion besitzen, das eine besondere Wirkung auf das Sol ausüben kann.

Salzsäure bildet eine Ausnahme, da das Chlorion mit Silberionen reagieren kann.

Auch Oxalsäure zeigt ein besonderes Verhalten. Es weist einen Flockungswert auf, der größer ist als die Konzentration der OH^--Ionen. Silbersole, die Oxalsäure enthalten, werden durch CO_2 nicht ausgeflockt. Offenbar werden also die $C_2O_4^{--}$-Ionen von den Silberteilchen adsorbiert und pepti-

[7]) Wir haben stets Zerstäubungs- und Reduktionssole nebeneinander untersucht. Wie nicht anders zu erwarten war, zeigten diese dieselben Reaktionen.

[8]) Diese Vergröberung ist deutlich wahrnehmbar bei feindispersen Solen (zerstäubt in NaOH $2 \cdot 10^{-3}$N).

sieren das Sol[9]). Silber bildet mit Oxalsäure keine Komplexe, so daß ein Peptisieren durch Silberoxalatkomplexe ausgeschlossen ist.

§ 3. Die Wirkung von Elektrolyten, die mit Silberion reagieren.

In den hier folgenden Paragraphen wollen wir die Wirkung von Elektrolyten besprechen, die mit Ag-Ion wenig lösliche Salze geben, nämlich die Halogenide und das Thiosulfation.

Bezüglich der Halogenide sind wir einigermaßen unterrichtet durch eine vorläufige Untersuchung, die Bontinck und Frl. Moerkens (17) ausführten.

§ 4. Das Kaliumjodid.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Fig. 8 zusammengefaßt. Diese Figur stellt das Aussehen eines bestimmten Zerstäubungssols (Konz. AgOH $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ N.) nach 5 Minuten und nach 24 Stunden dar als Funktion des Logarithmus der Konzentration des zugesetzten KJ.

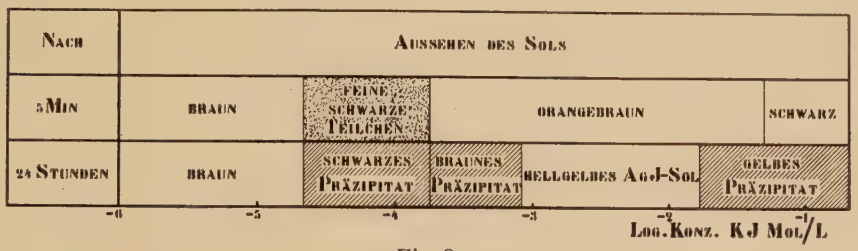


Fig. 8

1. *Bild nach 5 Minuten*:

Mit KJ in Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-5}$ —$1{,}8 \cdot 10^{-4}$ N. treten schnell Flöckchen auf. Wir haben diese Erscheinung schon auf S. 326 erwähnt und dort gesehen, daß sie als eine gegenseitige Ausflockung von positivem AgJ-Sol und negativem Silbersol erklärt werden muß.

Fügen wir das KJ in einer Konzentration hinzu, die größer ist als $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ (und naturgemäß kleiner als der Flockungswert, der ungefähr $5 \cdot 10^{-2}$ N. beträgt), dann bleibt das Sol stabil. Die Farbe geht von Dunkelbraun in Orange-rotbraun über. Das Ladungsvorzeichen des Sols bleibt negativ, aber die chemischen Eigenschaften verändern sich vollständig, denn es wird nicht mehr von CO_2 ausgeflockt. Die OH^--Ionen sind nicht länger ausschlaggebend für die Stabilität des Sols, und es wird daher nicht länger von AgO^--Komplexen aufgeladen. Wodurch wird es nun peptisiert?

Wir schließen uns der Ansicht Pauli's an, wonach in Salzsäure zerstäubte Edelmetallsole von halogenidischen Komplexen peptisiert werden (18, 1, 2).

In Silbersolen, die KJ im Überschuß enthalten, bilden sich in der intermizellaren Flüssigkeit aus den Silber- und den Jodionen in geringem Maße AgJ_2^--Komplexe nach folgendem Gleichgewichte:

$$Ag^+ + 2\,J^- \rightleftarrows AgJ_2^-\ ^{10}).$$

Wir nehmen an, daß die AgJ_2^--Komplexe weitgehend von Silberteilchen adsorbiert werden und so das Sol peptisieren. Auf den Solteilchen entsteht also eine Ladungsdichte von AgJ_2^--Komplexen, die mit den freien Silber- und Jodionen in der intermizellaren Flüssigkeit im Gleichgewicht ist.

Es ist bemerkenswert, daß das KJ schon in sehr kleinen Konzentrationen imstande ist, die chemischen Eigenschaften des Silbersols zu verändern. Fügen wir nämlich zu dem unverdünnten Sol, das also AgOH einer Konzentration $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ N. enthält, KJ einer Konzentration zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ und 10^{-5} N. hinzu, dann wird das Sol von CO_2 nicht mehr ausgeflockt.

Wir sollten erwarten, daß das KJ mit der äquivalenten Menge AgOH unter Bildung einer (sehr geringen) Menge positiven AgJ reagiert (diese Menge AgJ ist so gering, daß von einer gegenseitigen Flockung noch keine Rede sein kann). Die Konzentration der J^--Ionen würde hierbei beträchtlich vermindert werden, während

[9]) Infolge der Beifügung der Oxalsäure verschwinden die OH^--Ionen aus dem Sol, so daß die AgO^--Komplexe die Teilchen verlassen. Wir bekommen es also mit einem Sol zu tun, das ausschließlich von $C_2O_4^{--}$-Ionen peptisiert wird, also von Ionen, die nicht zu dem Gitter passen.

[10]) Das Auftreten von AgJ_2^--Komplexen ist in der anorganischen Chemie wohlbekannt. Beispielsweise beruht die Tatsache, daß AgJ-Niederschlag sich in konzentrierter KJ-Lösung löst, gänzlich auf Komplexbildung. Es ist jedoch sehr gut möglich, daß die Formel des komplexen Ions, wofür wir AgJ_2 gesetzt haben, komplizierter ist (z. B. AgJ_4^{--}, $Ag_2J_5^{---}$ usw.; siehe die Untersuchungen von Bodländer und Eberlein (19)].

die Konzentration des AgOH sich praktisch nicht ändern sollte. Man sollte also keine Änderung der chemischen Eigenschaften des Sols erwarten. Da diese jedoch auftritt, müssen wir annehmen, daß das KJ kein unlösliches AgJ bildet, sondern daß es schon in dieser kleinen Konzentration von rund 10^{-5} N. mit den in der viel größeren Konzentration $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ N. vorhandenen Silberionen unter Bildung von AgJ_2^--Komplexen reagiert, die von den Silberteilchen adsorbiert werden. Die Neigung zur Komplexbildung ist also sehr stark.

2. *Bild nach 24 Stunden:*

Nunmehr ist das Sol ausgeflockt mit KJ in Konzentrationen von einzelnen 10^{-5} N. bis ungefähr $8 \cdot 10^{-4}$ N., also über einen größeren Trajekt als nach 5 Minuten. Es ist stabil geblieben mit KJ in Konzentrationen bis ungefähr 10^{-2} N., aber die Farbe ist von Braun in Gelbweiß übergegangen. Mit konzentrierter Thiolösung entsteht unmittelbar eine vollkommen helle Flüssigkeit. Das Silber ist also offenbar völlig in AgJ übergegangen. Dies ist auch mit dem Silber der Fall, das von KJ in Konzentrationen $> 10^{-2}$ N. präzipitiert ist.

Was ist die Ursache hiervon?

Wir finden für die Erklärung einen Hinweis in der Arbeit von Herrn Bontinck und Fräulein Moerkens (17), die nämlich festgestellt haben, daß in Wasserstoff-Atmosphäre andere Erscheinungen auftreten als in Luft. Die Gasatmosphäre ist hier also von großer Bedeutung.

Wir haben in einem Ausflockgläschen ein Volumen Sol mit einem Volumen KJ-Lösung von einzelnen 10^{-3} N. vermischt, es hierauf mit einem Korke verschlossen, in dem sich ein Zufuhr- und ein Ableitungsröhrchen befanden, und dann mit alk. Pyrogallol gewaschenen Stickstoff durchgeleitet. Hierbei änderte sich die Farbe des Sols nicht. Bei der Umsetzung des Silbers in AgJ spielt der Sauerstoff also eine entscheidende Rolle.

Wir müssen annehmen, daß bei einem Silbersol, dem KJ beigefügt ist, die Jodo-Argentate nur einen Teil der Oberfläche der Teilchen bedecken, so daß auch bloßes Silber in Berührung mit der intermizellaren Flüssigkeit ist. Wenn wir das Sol an der Luft bewahren, bildet sich Oberflächenoxyd, das sich in der intermizellaren Flüssigkeit „löst", wodurch die Konzentration der Silberionen zunimmt. Diese wird von den überschüssigen J^--Ionen infolge Bildung von AgJ wieder vermindert, wodurch sich wieder neu gebildetes Oberflächenoxyd löst usw. Dieser Prozeß hält so an, bis das ganze Silber in AgJ übergegangen ist. Bei verdünnten Solen dauert dies ungefähr 6—8 Stunden, wenn die Konzentration des KJ rund 10^{-3} N. beträgt.

Wir müssen nun noch eine Erklärung der Tatsache geben, daß das Sol mit KJ in Konzentrationen bis zu $8 \cdot 10^{-4}$ N. nach 24 Stunden ausgeflockt ist. Bis zu Konzentrationen von $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ N. ist es natürlich eine Folge der Tatsache, daß das Sol infolge der Wirkung positiven AgJ-Sols bereits nach 5 Minuten koagulierte.

Warum ist das Sol mit KJ in Konzentrationen von 1,8 bis $8 \cdot 10^{-4}$ N. nach 24 Stunden ausgeflockt?

In diesem Gebiete ist die Menge des freien KJ kleiner als die Menge des kolloid-dispersen Silbers. Infolge der chemischen Reaktion zwischen dem Silber, dem Sauerstoff und dem KJ wird das KJ im Laufe der Stunden unter Bildung von AgJ völlig weggenommen, und da es sowohl für das Silber- als auch für das AgJ-Sol der Peptisator ist, müssen die beiden Sole koagulieren.

§ 5. Die übrigen Kaliumhalogenide.

Das Verhalten von KCl, KBr und KCNS stimmt prinzipiell mit dem Verhalten von KJ völlig überein. Es bilden sich da Sole, die von $AgCl_2^-$, $AgBr_2^-$- und $Ag(CNS)_2^-$-Komplexen peptisiert werden. Das KF, das in der anorganischen Chemie eine Ausnahme bildet, verhält sich auch hier abweichend. Da es nicht mit Silberionen reagiert, benimmt es sich wie ein gewöhnlicher neutraler Elektrolyt ebenso wie KNO_3. Es ändert die chemischen Eigenschaften der Sole nicht.

Allerdings bestehen zwischen den verschiedenen Kaliumhalogeniden quantitative Unterschiede. Wir wollen dies an der Wirkungsweise zweier Elektrolyte demonstrieren, die am weitesten auseinander liegen, indem wir nämlich KCl und KJ miteinander vergleichen.

§ 6. Vergleich der Wirkung von KJ und KCl.

Fig. 9 stellt das Aussehen eines bestimmten Sols (konz. AgOH $9 \cdot 10^{-4}$ N.) nach 5 Minuten und nach 24 Stunden als Funktion des Logarithmus der Konzentration des beigefügten KCl dar. Es zeigen sich zwei Unterschiede gegenüber KJ:

1. Nach 5 Minuten tritt ein spontanes Ausflockungsgebiet infolge gegenseitiger Ausflockung nicht auf. Wohl nimmt das Sol mit KCl in Konzentrationen von 2 bis $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ N. eine graubraune Farbe an, und der Grenzwert für KNO_3 sinkt bis auf ungefähr ein Zehntel. Das positive AgCl-Sol übt also wohl eine stabilitätsvermindernde Wir-

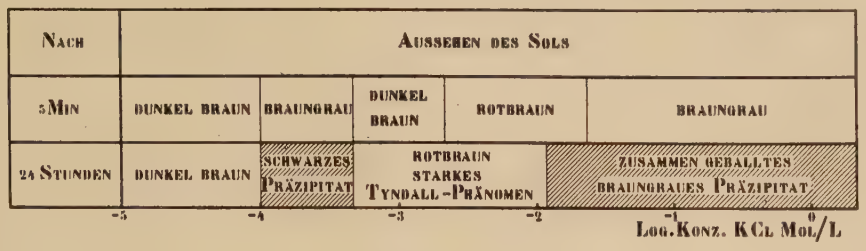


Fig. 9

kung aus, aber es ist nicht so wirksam wie positives AgJ.

2. Nach 24 Stunden ist das Silber nicht infolge einer Reaktion zwischen Silber, Sauerstoff und KCl in AgCl übergegangen. Dies muß mit der Tatsache erklärt werden, daß KCl die Konzentration der Silberionen nicht so stark herabsetzt wie KJ.

Fügen wir zu Silbersolen, die AgOH enthalten, Kaliumhalogenide in kleinen Konzentrationen von ungefähr 10^{-3} N., dann wird die Stabilität im allgemeinen erhöht. In Fig. 10, in welcher der Flockungswert eines bestimmten Sols in Abhängigkeit von der Konzentration des beigefügten KCl bzw. KJ eingetragen ist, sehen wir, daß KJ stärker stabilisierend wirkt als KCl. Dies muß mit der Tatsache erklärt werden, daß KJ in höherem Maße Komplexe bildet als KCl.

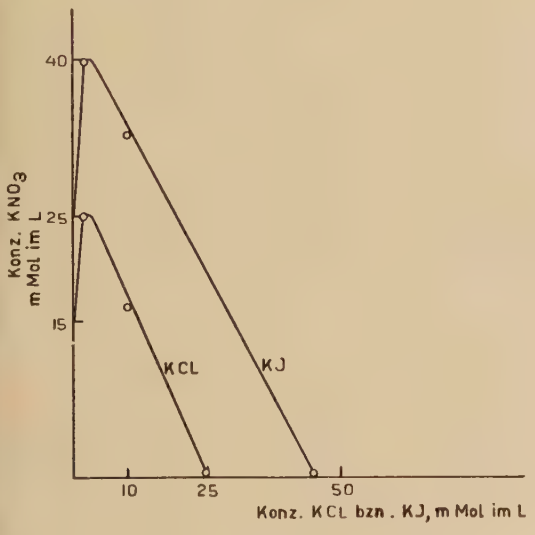


Fig. 10

Wir wollen jetzt noch Nachdruck auf folgenden Unterschied zwischen KJ und KCl legen:

Wir besprechen ein sehr fein disperses Silbersol, das in einer NaOH-Lösung der Stärke $2 \cdot 10^{-3}$ N. zerstäubt ist und das AgOH in der Sättigungskonzentration ($7 \cdot 10^{-5}$ N.) enthält. Die Farbe des Sols ist in durchfallendem Lichte dunkelbraun; in auffallendem Lichte weist es so gut wie keinen Tyndall-Effekt auf.

Wir fügen zu einem Volumen Sol ein Volumen KJ der Stärke $2 \cdot 10^{-3}$ N. und hierauf zu einem anderen, gleich großen Volumen Sol ein Volumen KCl, ebenfalls in der Stärke $2 \cdot 10^{-3}$ N. Beim Hinzufügen des KJ wird die Farbe des Sols lichter rotbraun. Beim Vermischen mit dem KCl tritt keine Änderung ein. Leiten wir nun CO_2 ein, dann verändert das Sol mit KJ sein Aussehen nicht, während bei dem Sol mit KCl die Farbe in Orangebraun umschlägt. Zugleich tritt ein starker Tyndall-Effekt auf. Das Sol wird also gröber, bleibt aber stabil.

Diese Erscheinungen können folgendermaßen erklärt werden: Nach dem Hinzufügen des KJ sinkt die Konzentration der Silberionen auf rund 10^{-13} N., nach dem Hinzufügen des KCl auf rund 10^{-7} N. Die Konzentration der OH^--Ionen bleibt in beiden Fällen konstant (10^{-3} N.).

Die Tatsache, daß infolge der KJ-Beifügung die dunkle Farbe in eine lichter rotbraune übergeht, weist darauf hin, daß eine gewisse Vergröberung des Sols stattfindet. Da diese beim Hinzufügen von KCl ausbleibt, müssen wir sie dem sehr starken Absinken der Konzentration der Silberionen zuschreiben, das der KJ-Zusatz bewirkt. Wir können uns die folgende Vorstellung machen:

Das ursprüngliche Sol wird von einer Ladungsdichte der AgO^--Ionen peptisiert, die mit der Konzentration der Silberionen (10^{-4} N.) und der der OH^--Ionen ($2 \cdot 10^{-3}$ N.) in der intermizellaren Flüssigkeit im Gleichgewichte steht. Beim Hinzufügen von KJ sinkt die Konzentration der Silberionen so stark, daß das Gleichgewicht gänzlich gestört wird, so daß die AgO^--Ionen die Teilchen verlassen. Hierdurch tritt etwas Aggregation auf. Ziemlich gleichzeitig bilden sich aus den Silber- und den Jod-Ionen die AgJ_2-Komplexe, die von den Silberteilchen adsorbiert werden. Hierdurch wird weitere Aggregation verhindert. Das Ergebnis ist ein einigermaßen vergrößertes Sol, das von AgJ_2^--Komplexen peptisiert wird.

Nach der Hinzufügung des KCl sinkt die Konzentration der Silberionen viel weniger, so daß das Gleichgewicht nicht gestört wird. Die AgO^--Ionen bleiben also auf den Teilchen. Gleichzeitig bilden sich aus den Silber- und den Cl^--Ionen $AgCl_2^-$-Komplexe, die ebenfalls von den Teilchen adsorbiert werden. Hier tritt uns also ein Sol entgegen, das gleichzeitig von AgO^-- und $AgCl_2^-$-Komplexen aufgeladen wird.

Der Beweis hierfür wird erbracht, indem man die OH^--Ionen durch CO_2-Einleitung wegnimmt. Dieser Vorgang bleibt ohne Einfluß auf das Sol mit KJ, was begreiflich ist, da auf den Solteilchen keine AgO^--Komplexe mehr vorhanden sind. Das Sol mit KCl wird in hohem Maße gröber. Infolge der Entnahme der OH-Ionen wird das Gleichgewicht — aufladende AgO^--Komplexe, freie (Silber- und) OH^--Ionen in der intermittierenden Flüssigkeit — zerstört; die vorhandenen AgO^--Komplexe verlassen die Teilchen, welche ladungsfreie Stellen erhalten, was Aggregation zur Folge hat. Zugleich jedoch können auf den entstandenen bloßen Stellen $AgCl_2^-$-Komplexe adsorbiert werden, wodurch weiteres Koagulieren verhindert wird. Das Ergebnis ist ein vergröbertes Sol, das von $AgCl_2^-$Komplexen peptisiert wird.

§ 7. Vergleich der Peptisierung mittels AgO^-- und der mittels AgX_2^--Komplexen (X = Halogen).

Es ist bekannt, daß halogenidische Komplexe eine bessere Peptisierungsfähigkeit aufweisen als oxydische. So hat Pauli gefunden, daß in alkalischen Medien zerstäubte Goldsole nicht mittels Dialyse gereinigt werden können, während dies bei in HCl zerstäubten Solen sehr wohl der Fall ist.

Wir konnten für das Silbersol einen Beweis liefern, indem wir Verdünnungsexperimente ausführten, die in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind:

Tabelle III.

	Konz. der Silberionen	Konz. der OH^--Ionen	Konz. der Cl^--Ionen	Aussehen des Sols in durchfallendem Licht nach 5 Min.
Das ursprüngliche Sol . .	10^{-4} N.	10^{-4} N.	—	braun
10mal verd. mit dest. H_2O .	10^{-5} N.	10^{-5} N.	—	grau
10mal verd. mit KCl 10^{-5} N.	10^{-5} N.	10^{-5} N.	10^{-5} N.	braun
10mal verd. mit KCl 10^{-6} N.	10^{-5} N.	10^{-5} N.	10^{-6} N.	braun

Wir sehen, daß die Cl^--Ionen schon in der Konzentration 10^{-6} N. ein stabiles Sol liefern können, während die OH^--Ionen in einer größeren Konzentration als 10^{-5} N. vorhanden sein müssen. Da bei Dialyse die Elektrolytkonzentration bis auf 10^{-5} N. sinkt, ist es verständlich, daß in NaOH zerstäubte Sole bei Dialyse ausflocken werden, während sie nach Beifügung von KCl stabil bleiben werden.

§ 8. Die Wirkung von $Na_2S_2O_3$.

Wenn wir zu einem Silbersol, das durch AgO^--Ionen aufgeladen wird, Thiosulfat in einer Konzentration von rund 10^{-3} N. hinzufügen, wird das Sol nicht mehr durch CO_2 ausgeflockt.

Thiosulfat bildet mit Silberionen komplexe Ionen. Wir müssen annehmen, daß diese komplexen Ionen von Silberteilchen adsorbiert werden. Tatsächlich muß die Änderung der chemischen Eigenschaften der Komplexbildung zugeschrieben werden, denn Na_2SO_4 verhält sich wie ein gewöhnlicher neutraler Elektrolyt.

Dieses Beispiel beweist uns abermals, daß die Elektrolyte, die mit Silberionen reagieren, eine Änderung der chemischen Eigenschaften des Silbersols zuwege bringen.

§ 9. Die Wirkung der genannten Elektrolyte in anderen Gasatmosphären.

Der beschriebene Einfluß der Elektrolyte auf die Silbersole ändert sich nicht, wenn wir die Reaktionen mit Hilfe der in Fig. 5 dargestellten Apparatur in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre ausführen. Das Kaliumhalogenid greift das kolloide Silber, wie wir dies für das KJ auseinandergesetzt haben, mit Hilfe der Mitwirkung des Luftsauerstoffes, naturgemäß jetzt nicht an.

§ 10. Thermodynamische Rechtfertigung der Peptisierung mittels komplexer Ionen.

Wir haben in Kapitel I, § 10 gesehen, daß wir stets, wie immer wir uns auch die Doppelschicht konstituiert denken wollen, eine thermodynamisch vertretbare Potentialkurve müssen zeichnen können. Wir haben dort qualitativ plausibel gemacht, daß dies bei einer Peptisierung durch AgO^--Ionen möglich ist. Wir haben nun noch die übrigen komplexen Ionen einer Betrachtung zu unterziehen, und da wir vor allem die Kaliumhalogenide behandelt haben, wollen wir unsere Besprechung dem KJ widmen.

Ebenso wie die AgO^--Ionen sind die AgJ_2^--Komplexe Dipole, die mit den „Silberionen" (also den positiven Teilen) nach den Silberteilchen gerichtet sind. Sie stellen also ein außerordentliches χ-Potential (χ_{12}) von positivem Werte dar.

Hier muß die Beziehung erfüllt werden:

$$E - E_0 = \chi_{dip.} + D.$$

Infolge der Hinzufügung der Kaliumhalogenide sinkt die Konzentration der Silberionen bis unter 10^{-4} N. Die Silberteilchen nehmen dann relativ zur intermizellaren Flüssigkeit noch immer ein Silber- (und kein Sauerstoff-) Potential an. Indem wir so wie auch auf S. 335 annehmen, daß der Ladungsnullpunkt von Silber bei rund 10^{-4} N. liegt, können wir sagen, daß der Wert von $E-E_0$ nach Hinzufügung des Halogenids negativ wird.

Das $\chi_{dip.}$ ist positiv, das D negativ.

Es ist noch nicht möglich, die Beziehung quantitativ auszuarbeiten. Doch können wir qualitativ sehr gut einsehen, daß eine Peptisierung durch halogenide Komplexe thermodynamisch möglich ist.

Wir werden in Fig. 11 angeben, wie sich die Potentialkurve eines Sols, das AgOH enthält, ändern muß, wenn wir zu dem Sol KJ hinzufügen.

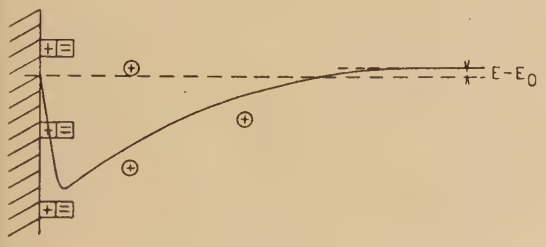


Fig. 11a

Ursprüngliches Sol. Konz. AgOH ungefähr 10^{-4} N. $E-E_0$ so gut wie Null.

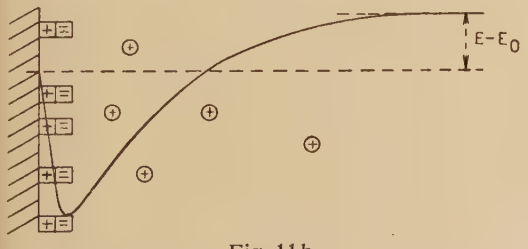


Fig. 11b

Beifügung eines geringen Überschusses KJ, von der Größenordnung 10^{-6} N.

$c_{Ag^+} = 10^{-10}$ N.
$c_{J^-} = 10^{-6}$ N. (Löslichkeitsprodukt $= 10^{-16}$)
$E - E_0 = -6{,}58$ m/Volt $= -350$ m/Volt.

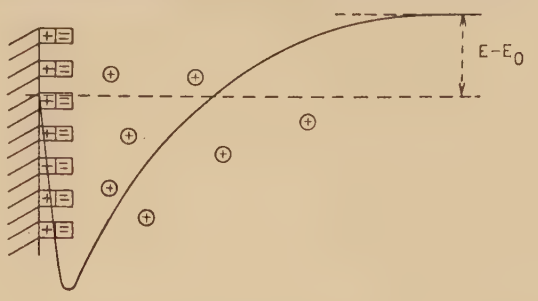


Fig. 11c

KJ-Beifügung im Überschuß in Konzentrationen von rund 10^{-3} N.

$c_{Ag^+} = 10^{-13}$ N.
$c_{J^-} = 10^{-3}$ N.
$E - E_0 = -9{,}58$ m/Volt $= -522$ m/Volt.

Beim Hinzufügen des KJ wird die Differenz $E - E_0$ immer mehr negativ.

Die Ladungsdichte steigt.

§ 11. Schlußbetrachtung.

Nachdem wir nun die Wirkung der Kaliumhalogenide und die Peptisierung durch komplexe Ionen ausführlich beschrieben haben, wollen wir noch einige Schlußbemerkungen machen.

An erster Stelle wollen wir bemerken, daß das einzige geeignete Zerstäubungsmedium für Silbersole, die an der Luft bereitet werden, NaOH (evtl. AgOH) ist, während eine verdünnte Kaliumhalogenidlösung absolut zu verwerfen ist. Denn bei der Zerstäubung in NaOH bleibt die Konzentration der OH^--Ionen (welche die Peptisierung großenteils bestimmen!) konstant. Bei einer Zerstäubung in einer Kaliumhalogenidlösung dagegen sinkt die Konzentration der Halogenionen infolge der Elektrolyse (und dadurch bedingter Bildung unlöslichen Silberhalogenids!) fortwährend, um bei einer einigermaßen normalen Zerstäubungsdauer von 15 Minuten gänzlich zu verschwinden. Und es sind gerade die Halogenionen, welche die Peptisierung bestimmen. Und sollte das Kaliumhalogenid nach Ablauf der Zerstäubung nicht gänzlich verschwunden sein, dann würde das Sol noch beim Aufbewahren an der Luft zugrunde gerichtet werden durch die chemische Reaktion zwischen Silber, Sauerstoff und dem Kaliumhalogenid.

Zweitens ist es sehr gut möglich, daß auch bei anderen Solen, nicht nur bei Silbersolen, eine Peptisierung durch komplexe Ionen auftritt. So werden in einem negativen AgJ-Sol AgJ_2^--Komplexe anwesend sein, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß sie die peptisierenden Ionen sind. Die Potentialkurve für ein negatives AgJ-Sol, das

durch AgJ_2-Komplexe aufgeladen ist, können wir zeichnen, wie es in Fig. 12 angegeben ist. In Fig. 12a haben wir die Potentialkurve bei einer Peptisierung durch J^--Ionen wiedergegeben. Wir sehen, daß (unter der Annahme, daß die Kapazität in beiden Fällen gleich ist) bei einer Peptisierung durch AgJ_2^--Komplexe (Fig. 12b) eine größere Ladungsdichte auftritt als bei einer Peptisierung durch J^--Ionen. Komplexe Ionen sind also besser im stande zu peptisieren.

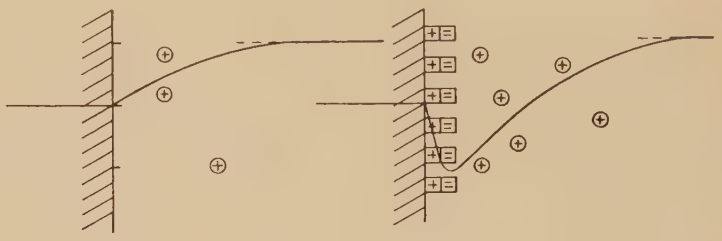


Fig. 12a

Fig. 12b

Schlußfolgerung.

Wir sind auf Grund eingehender Untersuchungen der Peptisierung und der Reaktionen des Silbersols zu dem Schlusse gekommen, daß das Silbersol von komplexen Ionen peptisiert wird, so daß die Peptisierung in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Solmediums durch potentialbestimmende Gleichgewichte von der folgenden Art beschrieben werden kann:

$Ag^+ + 2\,OH^- \rightleftarrows AgO^- + H_2O$ (int. Flüssigkeit),
AgO^- (int. Flüssigkeit) $\rightleftarrows AgO^-$ (Teilchen)

$Ag^+ + 2\,Cl \rightleftarrows AgCl^-_2$ (int. Flüssigkeit),
$AgCl^-_2$ (int. Flüssigkeit) $\rightleftarrows AgCl_2^-$ (Teilchen) usw.

Zusammenfassende Tabelle.

Silberionenkonz.	OH-Ionenkonzentration (bzw. H^+)	Hal. Ionenkonz.	Art des Komplexes
10^{-4} N.	10^{-4}—10^{-3} N.	—	AgO^-
10^{-7} N.	10^{-4}—10^{-3} N.	$Cl^- \pm 10^{-3}$ N.	AgO^- und $AgCl_2^-$
10^{-13} N.	10^{-4}—10^{-3} N.	$J^- \pm 10^{-3}$ N.	AgJ_2^-
10^{-7} N.	H^+ Ionen 10^{-3} N.	$Cl^- \pm 10^{-3}$ N.	$AgCl_2^-$

(Es sind nur die Größenordnungen der Konzentrationen angegeben)

Bei einer Peptisierung durch komplexe Ionen ist es sehr gut möglich, eine thermodynamisch vertretbare Potentialkurve zu zeichnen. Beim Zeichnen dieser Potentialkurven müssen wir dem Umstande Rechnung tragen, daß die Silberteilchen relativ zur intermizellaren Flüssigkeit kein Sauerstoff-, sondern ein Silberpotential annehmen.

Literatur.

1. Wo. Pauli, Kolloid-Z. **58**, 22 (1932); Naturwiss. **30**, 551—575 (1932).
2. Wo. Pauli, Kolloid-Z. **72**, 165 (1935).
3. S. W. Pennycuick, J. chem. Soc. **131**, 2108 (1928); **132**, 618 (1929); Kolloid-Z. **49**, 407 (1929); Z. physik. Chem. Abt. A **148**, 143 (1930).
4. Wo. Pauli, Kolloid-Z. **39**, 195 (1926).
5. E. J. W. Verwey und J. H. de Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**, 675 (1936).
6. G. S. de Kadt, Diss. (Utrecht 1929).
7. O. A. Frumkin und A. Donde, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 816 (1927).; B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem. Abt. A **141**, 141 (1929); R. Burstein und A. Frumkin, Z. physik. Chem. Abt. A **141**, 158, 219 (1929); B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem. Abt. A **147**, 125 (1930).
8. V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **14**, 49 (1908).
9. Ch. van Brunt, J. Amer. chem. Soc. **36**, 1448 (1914).
10. A. N. Frumkin, Phys. Z. Sowjet-Union **4**, 239 (1933); A. Schlygin und A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS. **3**, 79 und 791 (1935).
11. E. Lange und K. Nagel, Z. physik. Chem. Abt. A **181**, 18 (1937).
12. E. Laue, Z. anorg. allg. Chem. **165**, 325 (1927).
13. E. J. W. Verwey, „Hydrophobic Colloids, Symposium on the dynamics of hydrophobic suspensions and emulsions, held by the „Nederlandsche Chemische Vereeniging" (1937), 58.
14. M. Andauer und E. Lange, Z. physik. Chem. Abt. A **156**, 241 (1931).
15. M. Proskurnin und A. Frumkin, Z. physik. Chem. Abt. A **155**, 29 (1931).
16. E. J. W. Verwey, Diss. (Utrecht 1934), 8.
17. H. R. Kruyt, Verslagen Kon. Acad. van Wetenschappen 1936, 52.
18. J. Löffler und Wo. Pauli, Kolloid-Z. **60**, 146 (1932).
19. G. Bodländer und W. Eberlein, Z. anorg. allg. Chem. **39**, 197 (1904).

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikal.-Chem. Instituts der Universität Leipzig.

Zur Kenntnis der Burton'schen Regel bei positiven Hydrosolen.[1])

I. Allgemeiner und präparativer Teil.

Von Helmut Kauffmann (Leipzig). (Eingegangen am 18. Juli 1940)

Einleitung.

1. Die Beziehungen zwischen den Flockungswerten (m_k), der Solkonzentration (c_{Sol}) und der Wertigkeit der dominierenden flockenden Ionen (z) werden bekanntlich von der Burton'schen Regel beschrieben. Die Regel besagt, daß die Flockungswerte mit steigender Solkonzentration bei einwertigen Ionen zunehmen, während das Verhalten zweiwertiger Ionen etwa in der Mitte liegt und Übergänge zu beiden Kurventypen aufweisen kann. Es gilt diese Regel für viele typisch schwach solvatisierte Sole, wie As_2S_3-, Gold-, Mastix-Sole usw., das heißt also insbesondere für negativ geladene und elektrolytarme Sole.

Von zahlreichen zur Verfügung stehenden Beispielen sei in Fig. 1 das Verhalten des Arsentrisulfid-Sols nach den bekannten Messungen von H. R. Kruyt und van der Spek[2]) wiedergegeben, und zwar gleich in zwei charakteristischen Darstellungsformen. In Fig. 1a haben wir als Abszisse die Solkonzentration (c_{Sol} in g/kg$_{Wasser}$) aufgetragen, als Ordinate nicht den Wert der Flockungsmolarität, wie bisher üblich, sondern den Logarithmus der Flockungsmolarität. Bei der großen Differenz in den Flockungskonzentrationen je nach der Wertigkeit des Elektrolyten braucht man bei der bisher üblichen Darstellung drei verschiedene Maßstäbe für die Ordinate, während man bei Benützung von $\log m_k$ alle drei Kurven in ein Netz hineinbringt. Man sieht die Abnahme der Flockungswerte mit steigender Solkonzentration beim einwertigen Ion und ihre Zunahme beim dreiwertigen Kation sowie schließlich die Mittelstellung des zweiwertigen Kations. In Fig. 1b sind dieselben Versuche in der Weise dargestellt, wie sie die neuere Aktivitätskoeffizienten-Theorie (A.-K.-Theorie) der Elektrolytkoagulation vorsieht. Statt des Logarithmus von m_k erscheint hier als Ordinate f_k^+, d. h. der Kationenaktivitätskoeffizient der flockenden Elektrolytlösung. Auch hier findet eine Annäherung der Kurven statt mit steigender Solkonzentration, sogar in viel stärkerem Maße, unter Umständen sogar ein Schneiden der Kurven. Zu beachten ist aber, daß bei dieser Darstellung die Kurve des einwertigen Kations zu unterst verläuft, die Kurve des dreiwertigen Kations dagegen zu oberst, also allgemein umgekehrt wie bei der ersten Darstellungsform. Dies rührt bekanntlich

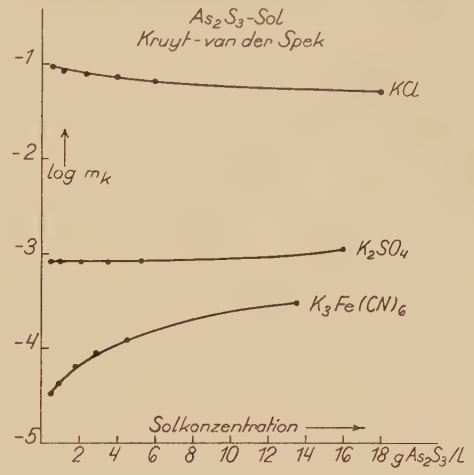


Fig. 1a.

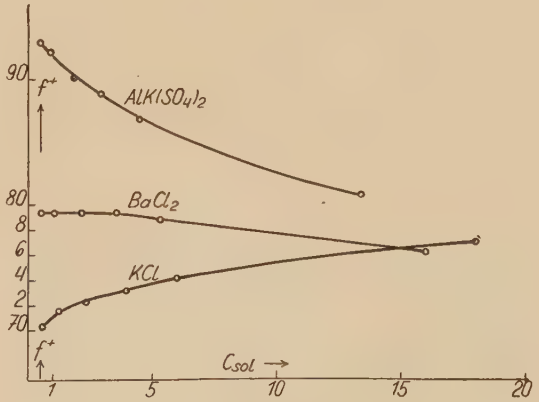


Fig. 1b.

daher, daß die Zahlenwerte von Molarität und A.-K. antibat zueinander mit der Konzentration variieren.

Die weitere experimentelle Prüfung der Burton'schen Regel in unserem Laboratorium hat zu einer Erweiterung dieser Kurvenformen besonders im Gebiete der extremen Solkonzentrationen geführt. Fig. 2 gibt nach den Versuchen von

[1]) Siehe die vorhergehende Reihe von Arbeiten über Elektrolytaktivität und Elektrolytwirkungen in Solen in dieser Zeitschrift; letzte Zusammenfassung Kolloid-Z. **88**, 1 (1939).

[2]) H. R. Kruyt und van der Spek, Kolloid-Z. **25**, 15 (1919).

H. A. Wannow und K. Hoffmann[3]) ebenfalls am As_2S_3-Sol das nunmehr vervollständigte Bild der Burton'schen Regel in der zweiten A.-K.-Darstellungsform. Wesentlich ist die Feststellung,

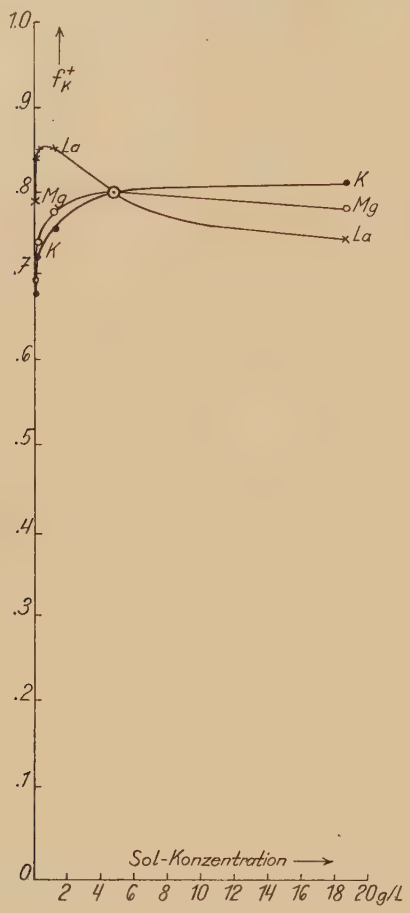


Fig. 2

daß alle drei Kurven sich in einem Punkte, also bei einer mittleren Solkonzentration schneiden, und ferner, daß im Gebiete der kleinsten Solkonzentrationen alle drei Kurven nach unten abbiegen. Bei äußerst verdünnten Solen müssen also von allen Elektrolyten äußerst große Konzentrationen angewandt werden, um Flockung herbeizuführen, gleichgültig, wie groß die Wertigkeit des flockenden Ions ist. Das Schneiden in einem Punkt gilt nicht nur für As_2S_3-Sole, sondern auch für andere negative Sole, z. B. für das Berliner Blau-Sol. Bei der dem Schnittpunkt entsprechenden Solkonzentration gilt also der I. A.-K.-Satz: $f_K^+ =$ konst. quantitativ.

[3]) H. A. Wannow und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **80**, 302 (1937).

2. Gegenüber diesem Normalfall der Burton'schen Regel gibt es nun eine ganze Reihe von Abweichungen, beziehungsweise sogar anscheinenden Ausnahmen. Man findet eine Zusammenstellung und Diskussion solcher Abweichungen von der Burton'schen Regel in früheren Arbeiten aus unserem Laboratorium[4]). Einer der wichtigsten Faktoren, welche nachweisbar diese Abweichungen verursachen, ist der Elektrolytgehalt der Sole. Wie unter anderem C. H. Sorum[5]) und Mitarbeiter durch systematische Untersuchung von Solen mit definierten Zusätzen zeigten, kann eine normale Burton'sche KCl-Kurve in bezug auf ihre Krümmung umschlagen zur Form einer $AlCl_3$-Kurve, wenn man zu einem hochdialysierten $Fe(OH)_3$-Sol steigende Mengen $FeCl_3$ zusetzt. Wie stark dieser Einfluß von Zusätzen oder Verunreinigungen sein kann, geht aus Fig. 3 hervor, die die Richtungsänderung einer NaCl-Flockungskurve bei Eisenoxydsolen nach C. H. Sorum[5]) zeigt, wenn dem sehr elektrolytarmen Ausgangssol steigende Mengen von $FeCl_3$ zugesetzt werden. Ein zweiter Faktor, der möglicherweise mit dem variierenden Elektrolytgehalt zusammenhängt, ist die verschiedene Hydratation der Solteilchen. Stärker hydratisierte Sole zeigen häufiger Abweichungen als ausgesprochen lyophobe, d. h. schwach solvatisierte Sole. Schließlich hat die Sammlung möglichst vieler experimenteller Daten aus dem Schrifttum und ihre Prüfung in bezug auf die Burton'sche Regel gezeigt, daß solche Anomalien viel häufiger bei positiv geladenen Solen aufzutreten scheinen als bei negativ geladenen. Wo. Ostwald gibt z. B. den Fall des Chromhydroxydsols nach Messungen von Weiser-Nicholas, bei dem in der f_K^-/c_{Sol}-Darstellung die Burton'schen Kurven anscheinend bei den kleinsten beobachteten Konzentrationen zusammenlaufen, statt wie sonst üblich bei höheren Solkonzentrationen. In einer umfangreichen, nicht veröffentlichten Materialsammlung sind von Wo. Ostwald noch zahlreiche andere Fälle positiver Sole gefunden worden, deren Verhalten gegenüber der Burton'schen Regel ebenfalls als anomal bezeichnet werden muß. Es liegt bisher anscheinend nur ein einziger Fall eines positiven Sols vor, bei dem man die Gültigkeit der Burton-schen Regel im Sinne der AK-Theorie als einiger-

[4]) Siehe z. B. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **75**, 39 (1936); **80**, 304 (1937); H. A. Wannow, Kolloid-Beih. **50**, 367 (1939).

[5]) C. H. Sorum mit Judd, Ayres, Fischer, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1263 (1928); **52**, 2598 (1930); H. M. Stark, ibid. **52**, 2730 (1930); Journ. physic. chem. **34**, 875, 2629, 2830 (1930); **35**, 412 (1931); **39**, 283 (1935); Kolloid-Z. **58**, 314 (1931).

maßen bestätigt ansehen kann. Es ist dies das elektrogene CuO-Sol von Burton und Bishop[6]). Freilich ist das untersuchte Konzentrationsgebiet sehr klein, und dementsprechend auch die Variation der m_k-Werte mit der Konzentration. Zudem besteht die Wahrscheinlichkeit, daß bei den Konzentrationsangaben von Burton beim dreiwertigen Elektrolyten ein Dezimalfehler unterlaufen ist; die m_k-Werte liegen übrigens bei sehr großen Verdünnungen nämlich in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-6} Mol.

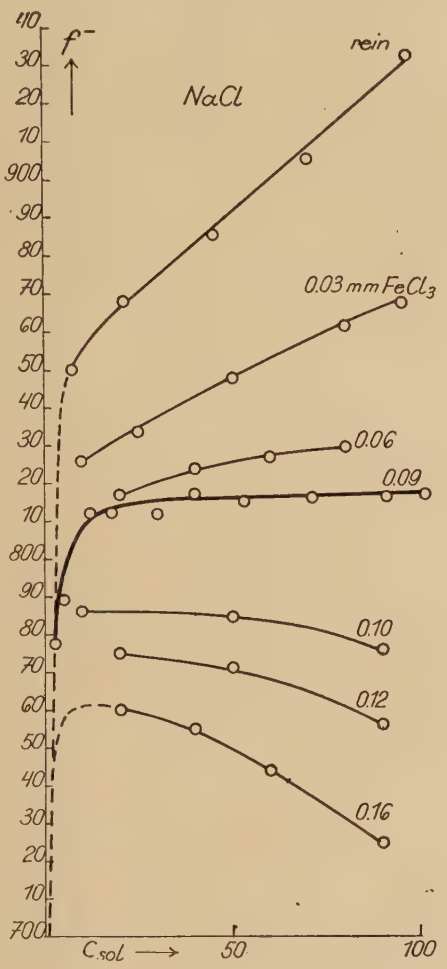


Fig. 3

Die folgenden Untersuchungen hatten zur Aufgabe, über das Verhalten insbesondere der positiven Sole in bezug auf die Burton'sche Regel Klarheit zu schaffen und an möglichst gut definierten Solen mit der neuen, in unserem Laboratorium besonders von H. A. Wannow entwickelten Methodik zur quantitativen Koagulationsmessung zuverlässige Versuchsdaten zu beschaffen. Die nachstehend wiedergegebenen Resultate stellen nur einen Teil dieser Untersuchungen dar, die sich über einen längeren Zeitraum erstreckten.

[6]) Burton und Bishop, Kolloid-Z. 75, 52 (1936); Wo. Ostwald, C. c. (1936).

Herstellung und Definition der Sole.

3. Es wurden folgende Sole in bezug auf ihr Verhalten gegenüber der Burton'schen Regel untersucht:

a) Elektrogenes Kupferoxyd-Sol,
b) elektrogenes Aluminiumoxyd-Sol,
c) elektrogenes Eisenoxyd-Sol,
d) chemogenes Chromhydroxyd-Sol,
e) chemogenes Eisenhydroxyd-Sol.

Hierzu sei bemerkt, daß die präparative Herstellung elektrogener Eisenhydroxyd- und Aluminiumhydroxyd-Sole, soweit uns bekannt, bisher noch nicht im Schrifttum beschrieben worden ist. Da eine chemische Untersuchung der elektrogenen Oxyd- oder Hydroxydsole noch nicht vorliegt, sollen die Sole nur mit Vorbehalt als Al_2O_3- und Fe_2O_3-Sole bezeichnet werden. Ihr Ladungssinn wurde in üblicher Weise durch Elektrophorese der Sole in einer U-Rohr-Apparatur mit Kathetometer-Ablesung festgestellt.

4. Einiges über die bisherigen elektrischen Zerstäubungsmethoden. Für die Darstellung von Metalloxydsolen existiert eine sehr große Zahl von Vorschriften, zumeist solche, die dieses Ziel auf chemischem Wege anstreben, daneben einige wenige elektrische Dispergierungsmethoden. Die chemischen Methoden haben den Vorteil, daß sie — gegenüber den Zerstäubungsmethoden — höhere Solkonzentrationen ergeben. Dieser Vorteil wird jedoch wettgemacht durch den Nachteil, den Reaktionselektrolyten, der häufig in sehr hohen Konzentrationen anwesend ist, durch langwierige Dialyse oder Elektrodekantation wieder entfernen zu müssen. Bei diesem Reinigungsvorgange, der z. B. im Falle des erwähnten Chromoxydsols etwa zwei Monate dauert, tritt eine ziemlich starke Verdünnung des Systems durch das in das Sol hineindiffundierende Wasser auf, so daß zur Erzielung konzentrierter und gleichzeitig elektrolytarmer Sole die elektrischen Methoden vor allem herangezogen wurden. Die Anwesenheit von Fremdelektrolyten würde natürlich den Einfluß der während der Messung zugesetzten Koagulationselektrolyten in schwer kontrollierbarer Weise beeinträchtigen, zumal die zur Anwendung gelangenden Konzentrationen sehr gering sind und sich teilweise in Größenordnungen wie 0,0001 molar u. dgl. bewegen.

Aus diesen Gründen wurden zunächst elektrische Dispergierungsmethoden bevorzugt, bei denen keinerlei systemfremder Reaktionselektrolyt in Erscheinung tritt. Grundprinzip dieser Arbeitsvorschriften bleibt immer die alte Vorschrift von Bredig, nach der durch den elektrischen Lichtbogen Metallelektroden innerhalb eines flüssigen Dispergierungsmittels zerstäubt werden. The Svedberg[7]) hat bekanntlich besonders diese Methoden weiter entwickelt und selbst verschiedene Verbesserungen angegeben. Diese Verbesserungen beziehen sich meist auf die Beseitigung des Übelstandes, daß der Lichtbogen zwischen den Elektroden aus dem zu zerstäubenden Metall sehr leicht abreißt, anderseits aber auch diese sehr rasch miteinander verschweißt. The Svedberg hat deshalb für seine Untersuchungen eine Arbeitsvorschrift entwickelt, die mit oszillatorischen Entladungen zwischen festen Elektroden und großer Kapazität arbeitet. Diese Methode ist noch nicht als die endgültige Methode für die präparative Darstellung größerer Solmengen anzusprechen, wie sie für die vorliegende Untersuchung benötigt wurden.

Einen anderen Weg zur Behebung des störenden Zusammenschmelzens der Elektroden schlägt Paine[8]) ein. Er schlägt vor, die eine Elektrode durch eine starke Klammer festzuhalten, „während die andere als Exzenter an der Achse eines kleinen Motors gezwungen wird, sich an der ersteren fortwährend leicht zu reiben". Den gleichen Effekt suchen Freundlich und Basu[9]) in etwas anderer Weise zu erreichen. Ihre Vorschrift lautet: „Ein Strom von 60 Volt und 10—12 Ampere ging durch zwei dicke Kupferdrähte, die in ein mit Wasser gefülltes Jenaer Becherglas von 400 ccm tauchten. ... Beide rechtwinklig gebogenen Kupferdrähte wurden am kürzeren Ende eingespannt und unter dem Arm des einen ein kleiner Motor aufgestellt, dessen Schnurscheibe durch eine gewöhnliche Garnrolle ersetzt war. Der kürzere Arm des Kupferdrahtes ruhte auf dieser Rolle, ließ, sobald der Motor lief — indem die umlaufende Rolle gegen den Draht rieb — das andere Ende sehr schnell schwingen und brachte so eine Unterbrechung von sehr hoher Frequenz zustande. Der andere Draht war auch am kürzeren Ende fest eingespannt und gewöhnlich in Kontakt mit dem ersten." In einer neueren Arbeit von E. Einecke[10]) endlich wird die „Schrotelektrode" empfohlen, die eine modifizierte Anwendung eines Vorschlages von The Svedberg[11]) darstellt. Bei diesem letzteren werden die Elektroden in ein Gefäß eingetaucht, in dem sich „das Metall in granuliertem Zustande oder als zerschnittener Draht und darüber die Flüssigkeit" befinden. Weiter heißt es: „Ferner beobachtete ich als zweckmäßig, die eine Elektrode während der Zerstäubung in Bewegung zu halten." Bei der Einecke'schen Anordnung nun rotiert die eine Elektrode als Rührer in Metallspänen oder Schrott aus dem gleichen Material, wie es als Gegenelektrode dient. Brauchbare Ergebnisse z. B. mit Kupfersolen hat der Verfasser dabei aber nur unter Verwendung von Schutzkolloiden (Gummiarabikum) erhalten, so daß diese Methode für die Darstellung ungeschützter elektrolytarmer Metallsole von möglichst hoher Konzentration vorläufig noch nicht ausprobiert worden ist.

Die vorher erwähnten Methoden von The Svedberg und von Paine lieferten so geringe „Ausbeuten", daß auf ihre Anwendung verzichtet wurde[12]). Dabei ist noch zu beachten, daß der Ausdruck „Ausbeute" bei verschiedenen Verfassern verschiedene Bedeutung hat. So ermittelt z. B. The Svedberg die Ausbeute bei seinen Untersuchungen folgendermaßen: „Die Masse des gebildeten Kolloids wurde durch Wiegen der Elektroden vor und nach jedem Zerstäubungsversuch bestimmt." Die Annahme, daß die Metallmenge, um die die Elektroden abgenommen haben, sich verlustlos als disperser Anteil in dem gebildeten Sol vorfindet, trifft aber nicht zu. Svedberg berücksichtigt dies selbst im Rahmen seiner Untersuchungen, indem er angibt: „Der Gleichstrom zerstäubt im allgemeinen seine Elektroden nicht quantitativ bis zur kolloiden Zerteilung. Es wird vielmehr noch eine gewisse Menge Metallkügelchen verschiedener Größe produziert. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß der Einfluß dieses Vorganges in Betracht gezogen werden. Im Zerstäubungsgefäße wurde deshalb eine Porzellanschale derart unter den Elektroden angebracht, daß die abgeschiedenen Metallkügelchen sich dort ansammelten und nachher gewogen werden konnten." Diese gröberen Partikelchen sind aber nicht der einzige störende Anteil, sondern beim präparativen Arbeiten findet sich bei allen zitierten Autoren in der einen oder anderen Form die Bemerkung, daß man die frisch herge-

[7]) The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. 3. Aufl. (Dresden und Leipzig 1922).

[8]) H. Paine, Kolloid-Beih. **4**, 25 (1913).

[9]) Freundlich und Basu, Z. physik. Chem. **115**, 205 (1925).

[10]) E. Einecke, Kolloid-Z. **90**, 196 (1940).

[11]) The Svedberg, loc. cit. 425.

[12]) s. Tabelle am Ende des Abschnitts.

stellten Sole absitzen lassen müsse, ehe man stabile, sich in der Konzentration nicht weiter verändernde Systeme erhält. Die hierfür angegebenen Zeiten schwankten zwischen Stunden und Wochen. (Näheres über diese Alterungsvorgänge siehe Abschn. 12.) Die in vorliegender Arbeit angegebenen Konzentrationen beziehen sich durchweg auf Sole, die entweder durch Alterung oder durch Zentrifugieren auf eine konstante, sich nicht mehr spontan ändernde Konzentration gebracht worden sind. Da diese Vorsichtsmaßregel nicht bei allen Untersuchungen in der Literatur durchgeführt worden ist, würde sich bei einem Vergleich der im folgenden geschilderten, neu entwickelten Darstellungsmethode für Metallsole mit den bisher bekannten Vorschriften das Bild noch mehr zugunsten der neuen Arbeitsweise verschieben.

Zunächst erschien am aussichtsreichsten die Verwendung der von Freundlich und Basu angegebenen, bereits weiter oben geschilderten Apparatur, mit deren Hilfe die Verfasser Kupferoxydsole mit einem Gehalt bis zu 0,3 g Cu/Ltr. dargestellt hatten. (Allerdings scheint sich auch hier die Konzentrationsangabe auf das frische Sol zu beziehen.) Mit dieser Anordnung wurden zunächst Versuche angestellt, die sich auf die Wahl des zweckmäßigsten Zerstäubungsmediums bezogen. Dabei wurde Leitungswasser, destilliertes Wasser aus der Destillationsvorrichtung des Instituts und endlich Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum verwandt. Die Zerstäubung fand zwischen Kupferelektroden statt. Die Versuchsbedingungen waren folgende: Das mit 400 ccm Wasser beschickte Becherglas stand zur Kühlung in einem größeren, von Leitungswasser durchflossenen Gefäß. An den Kupferelektroden lag eine Spannung von 110 Volt Gleichstrom, die während des Versuchs auf etwa 70 Volt bei 10—12 Ampere sank. Die Stromstärke konnte durch einen Kurbelrheostaten variiert werden.

Dabei ließ sich zunächst qualitativ feststellen, daß die Stabilität der Sole mit sinkender Leitfähigkeit des Wassers zunahm. Bei Verwendung von gewöhnlichem Leitungswasser traten sehr viele grobe, schwammige dunkelbraune Flocken auf. Das Sol flockte spontan aus, so daß es bereits nach 2 Stunden kein dispergiertes Kupferoxyd mehr enthielt. Destilliertes Wasser lieferte ein Sol, das weniger grobe Teilchen enthielt, sich aber auch nur 3 Tage, ständig sedimentierend, hielt. Mit Leitfähigkeitswasser endlich wurden Sole erhalten, die — bis auf die zu geringe Konzentration — den Anforderungen an Stabilität durchaus entsprachen. Die folgende Zusammenstellung zeigt die spezifischen Leitfähigkeiten der verwandten Medien:

Leitungswasser	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$
Destilliertes Wasser . .	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$
Leitfähigkeitswasser . .	$4{,}2 \cdot 10^{-7}$

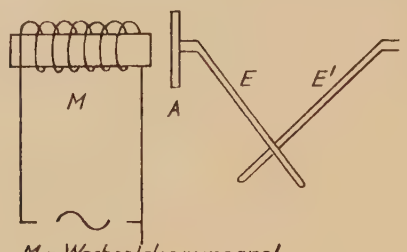
Für quantitative und auch für präparative Zwecke eignete sich diese Apparatur wegen der geringen auf einmal darstellbaren Solmengen und wegen des ständigen Zusammenschweißens der Kupferdrahtelektroden nicht. Diese beiden Nachteile sind ursächlich miteinander verknüpft: Die Drahtelektroden müssen ziemlich kurz gehalten werden, um nicht durch elastisches Federn die ihnen von der Reibrolle erteilten, schwachen Schwingungen auszugleichen und dadurch die gegenseitige Reibung aufzuheben, durch die ja das Zusammenschweißen verhindert werden soll. Damit ist aber der Größe der für die Reaktion verwendeten Bechergläser eine obere Grenze gesetzt, weil man zweckmäßig die Funkenstrecke dicht über den Gefäßboden legt, um die durch den Lichtbogen angeregte Wärmekonvektion zur Zirkulation des Wassers an den von außen gekühlten Wandungen entlang nutzbar zu machen. Deshalb arbeiteten Freundlich und Basu auch nur mit Wassermengen von 400 ccm.

5. Über eine neue Apparatur zur kontinuierlichen Herstellung elektrogener Sole. Da für die folgenden Versuche etwa 8—10 Liter Kupfersol benötigt wurden, wurde eine neue wirksamere Methode nach den im folgenden beschriebenen Gesichtspunkten entwickelt. Eine apparative Hauptforderung war dabei die Bedingung, daß eine nicht federnde Elektrode mit solcher Kraft und solcher Geschwindigkeit der anderen, festen Elektrode genähert und wieder von ihr losgerissen wird, daß ein wirksamer Schweißvorgang sich gar nicht erst ausbilden kann.

Diesen Forderungen würden profilierte oder runde Metallstäbe entsprechen, die als Elektroden starr mit dem Anker eines durch einen Wechselstrom erregten Magneten verbunden sind. Es ergibt sich also eine Anordnung, wie sie Fig. 4a schematisch zeigt.

Beim Bau dieser Apparatur wurde nun ein Vibrator verwandt, wie er von der AEG geliefert wird. Dieser besteht aus einer kräftigen Wechselstromspule, über der eine etwa rechteckige Stahllamelle von ca. 2 mm Dicke als Anker angebracht ist. Diese ist an den beiden Schmalseiten in dicken Gummipolstern gelagert und kann zu sehr kräftigen Schwingungen von variabler Amplitude bis zu etwa 10 mm angeregt werden. Diese Frequenz ist durch die Perioden-

zahl des angelegten Wechselstromes gegeben. In unserem Falle betrug sie 50 Perioden pro Sekunde. Senkrecht auf der Mitte der Stahllamelle ist ein Rundstab aus Leichtmetall vernietet, der mittels zwei Schraubklemmen die Elektrode trägt. Wegen der sehr heftigen Schwingungen bereitete die



M = Wechselstrommagnet
A = Anker
E = vibrierende Elektrode
E' = feste Elektrode

Fig. 4a.

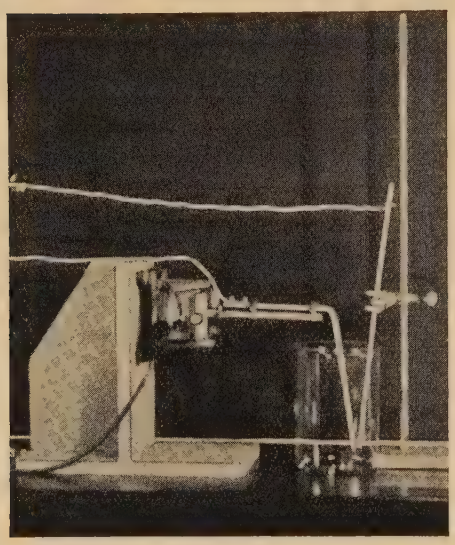


Fig. 4b.

Isolierung der Elektrode gegen die Haltevorrichtung zunächst Schwierigkeiten. So wurde Gummi und Kork sehr rasch zerrieben, auch Lack sprang sehr schnell ab. Am brauchbarsten erwies sich Isolierband, mit dem die stumpfwinklig gebogenen Elektroden umwickelt wurden. Diese bestanden bei der Kupferzerstäubung aus Rundstäben von 10 mm Durchmesser; Aluminium wurde in Form von Profilstäben 5×20 mm aus Reinaluminium verwendet. Die Eisenelektroden endlich waren Rundstäbe aus gezogenem Eisen von 10 mm Durchmesser. Gegenüber den sonst in der Literatur erwähnten Drahtelektroden bieten diese relativ großen Metallmassen noch den Vorteil der größeren Wärmekapazität, wodurch das Zustandekommen der zum Schweißen nötigen lokalen Überhitzung erschwert wird. Da diese starren Elektroden nur sehr geringe Tendenz zeigen, die vom Anker erteilten Schwingungen durch Federn auszugleichen, konnten nun auch größere Reaktionsgefäße benützt werden. So wurde z. B. bei den folgenden Versuchen ein Becherglas von 3 Liter Inhalt verwendet. Bei diesen großen Wassermassen ist auch die Frage der Kühlung für kurzdauernde Versuche nicht mehr so dringend. Für längerwährende Herstellungsgänge wurde eine Innenkühlung aus einer Glasrohrspirale angebracht, die an die Wasserleitung angeschlossen wurde; ein weiterer Vorteil vor den früheren, mit kleinen Gefäßen arbeitenden Methoden, die auf die weniger wirksame Außenkühlung angewiesen waren. Bei dieser Anordnung wurde niemals eine Hitzekoagulation beobachtet.

Die ganze Apparatur wurde um 90° gekippt an einem kräftigen Holzstativ verschraubt, so, daß die schwingende Stahllamelle senkrecht stand, und der zum Einstellen der Amplitude dienende Regulierknopf von oben her zu bedienen war. Das Ganze wurde zur Dämpfung der Betriebsgeräusche auf eine Unterlage von Schwammgummi gestellt. Die Betriebsspannung des Geräts war 220 Volt Wechselstrom, die Zerstäubungs-Stromstärke wurde nach den sich jeweils am günstigsten erweisenden Arbeitsbedingungen verschieden eingestellt. Sie war abhängig von dem Druck, den die Elektroden aufeinander ausübten und konnte mit einer bei der früheren Apparatur nicht erreichbaren Konstanz eingestellt werden. Die Ausgangsspannung für die Zerstäubung betrug 220 Volt Wechselstrom. Diese sank während des Betriebes entsprechend dem Widerstand des Lichtbogens. Die Veränderlichkeit der Amplitude erwies sich als recht nützlich, da es beim Auftreten von Schweißvorgängen meist genügte, die Schwingungsweite der Elektrode etwas zu vergrößern, um wieder eine gleichmäßige Zerstäubung zu erreichen.

6. Kinetik der Zerstäubung. Mit dieser Versuchsanordnung wurden nun nacheinander Kupfer-, Aluminium- und Eisenelektroden zerstäubt. Die Möglichkeit, auch die gemeinhin als kaum oder nicht zerstäubbar bezeichneten Metalle Aluminium und Eisen bzw. ihre Oxyde in merklicher Konzentration in Sole überzuführen, beweist die weitgehende Brauchbarkeit der neuen Methode. Um möglichst hohe Solkonzentrationen zu erhalten, wurde zuerst untersucht, wie sich der Metallgehalt des Sols mit der Dauer der Zer-

stäubung ändert. Dabei zeigte sich, daß die Solkonzentration zunächst mit der Zerstäubungsdauer linear ansteigt, später sich jedoch einer Art Sättigungswert nähert, so daß eine weitere Konzentrierung nach Erreichen dieser Konzentration einfach durch fortgesetztes Zerstäuben bei gleichen Bedingungen nicht möglich war. Das System flockt nämlich bei Fortgang des Zerstäubens stärker aus, so daß der disperse Anteil in etwa gleichem Maße zu Boden fällt, wie er durch den Lichtbogen nachgeliefert wird. Den ersten linearen Kurvenbereich zeigt die folgende Tabelle und Kurve, die sich auf Kupfersol bezieht, das unter

Dauer der Zerstäubung	Ausbeute in g Cu/Ltr.	g Cu/t
15 Min.	0,02	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
60 „	0,05	$0{,}8 \cdot 10^{-3}$
90 „	0,085	$0{,}9 \cdot 10^{-3}$
180 „	0,15	$0{,}8 \cdot 10^{-3}$
240 „	0,195	$0{,}8 \cdot 10^{-3}$

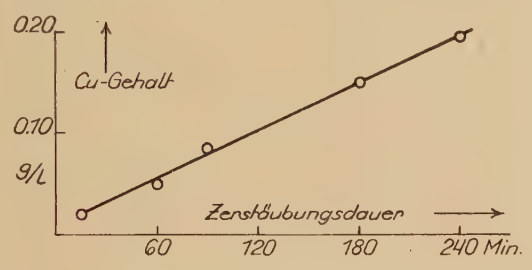


Fig. 5

Verwendung von Leitfähigkeitswasser bei einer Stromstärke von etwa 2,4 Ampere und einer Spannung von etwa 80 Volt Gleichstrom dargestellt wurde. Die spezifische Leitfähigkeit des angewandten Wassers betrug $1{,}2 \cdot 10^{-6}$, die des Sols $2{,}0 \cdot 10^{-5}$. Die Werte wurden nach einer in einem späteren Abschnitt geschilderten jodometrischen Methode ermittelt, nachdem die der Hauptmenge des Sols entnommenen Proben zur Verkürzung der Absetzzeit 5 Minuten lang bei 3000 Touren zentrifugiert worden waren. Die Titration wurde nach einer etwas abgeänderten Vorschrift von Freundlich und Basu (loc. cit.) vorgenommen. Dazu wurden 10 ccm Sol mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nachdem in wenigen Sekunden die Farbe völlig verschwunden war, wurden 5 ccm einer konzentrierten Jodkaliumlösung zugegeben und nach 1 Stunde in üblicher Weise mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert. Zur Kontrolle wurde auch einige Male das Kupfer aus der wie vorstehend beschrieben erhaltenen Kupfersulfatlösung durch Elektrolyse an Pt-Elektroden bestimmt. Da die Übereinstimmung der erhaltenen Werte sehr gut war, wurde in der Folge die schnellere maßanalytische Methode bevorzugt.

7. Maximale oder „Sättigungs"-Konzentrationen. Das Kupfersol wurde nicht bis zu seiner maximalen Konzentration zerstäubt, die einem nur von einer Seite aus erreichbaren Sättigungswert entspricht, da die erreichte Konzentration für die Nachprüfung der Burton'schen Regel genügte. Doch wurde an Aluminiumoxyd- und Eisenoxydsolen die Existenz eines sochen Sättigungswertes bestätigt. Auch die Untersuchungen von Wo. Ostwald, Erbring und Ehlers[13]), welche mit Organosolen durchgeführt wurden, ergaben, daß bestimmte maximale Solkonzentrationen nicht durch längeres Zerstäuben überschritten werden können. Auch in der bereits zitierten Arbeit von E. Einecke findet sich ein Hinweis darauf, daß nach einer Zerstäubungsdauer von 15 Minuten beim Aluminiumoxydsol keine Konzentrationserhöhung mehr eintritt.

Um die Leistungsfähigkeit der neuen Apparatur deutlich zu machen, sind in der folgenden Tabelle die höchsten in der Literatur erwähnten Solkonzentrationen aufgeführt, die bei der Zerstäubung von Kupferelektroden erwähnt werden.

Paine[14])	0,38 g Cu/Ltr.
Burton und Bishop[15])	0,36 g Cu/Ltr.
Freundlich und Basu[16])	0,36 g Cu/Ltr.
Claus und E. Schmidt[17])	0,45 g Cu/Ltr.
E. Einecke[18])	0,42 g Cu/Ltr.
Neue Methode	1,24 g Cu/Ltr.

Wie bereits weiter oben erwähnt, stellt der letzte Wert nicht die maximal erreichbare Konzentration an Kupferoxyd dar, so daß sich bei weiterer Nachprüfung die Ausbeute noch günstiger stellen dürfte.

8. Versuche zur Erhöhung der Konzentration mittels Eindampfen. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Konzentration bot das Einengen des Sols durch Verdampfen des Dispersionsmittels. Da die Flockung von Solen durch Erhitzung ein bekannter Effekt ist, und auch mehrmals im Laufe der Untersuchungen während

[13]) Wo. Ostwald, Erbring und Ehlers, Kolloid-Beih. **38**, 337 (1933).
[14]) Paine, Kolloid-Z. **75**, 58 (1936).
[15]) Burton und Bishop, J. physic. Chem. **24**, 701 (1920).
[16]) Freundlich und Basu, loc. cit.
[17]) B. Claus und E. Schmidt, Kolloid-Beih. **45**, 41 (1936). Eine Methode, die mit Ultraschall zur Begünstigung der Zerstäubung arbeitet.
[18]) E. Einecke, Kolloid-Z. **90**, 196 (1940). Mit Gummi arabicum als Schutzkolloid.

der Zerstäubung unbeaufsichtigte Sole infolge Versagens der Kühlung zu stark erhitzt und infolgedessen koaguliert worden waren, wurde das Einengen beim Kupfersol im Vakuum bei einer Maximaltemperatur von 80° vorgenommen. Dadurch gelang es beispielsweise, den Kupfergehalt eines Sols von 0,23 g/Ltr. auf 0,57 g/Ltr. zu bringen, also eine Konzentrationserhöhung um rund 150 Proz. zu bewirken. Dieses Sol hatte noch nach einer Woche die gleiche Konzentration; es stellte also ein durchaus stabiles System dar. Dagegen verhielt sich ein elektrogenes Eisenoxydsol durchaus anders. Dieses wurde, da es durch längeres Zerstäuben nicht weiter konzentriert werden konnte, mehrere Tage lang in einem offenen Becherglas bei einer konstanten Temperatur von 50° auf etwa das halbe Volumen eingeengt. Gegen Verunreinigungen aus der Luft war das System durch über das Glas gespanntes Filterpapier geschützt. Ein Vorversuch ergab, daß sich zwar das Flüssigkeitsvolumen auf die Hälfte verringert hatte, daß aber anderseits die Konzentration an dispersem Eisenoxyd nicht entsprechend gewachsen war. Dafür war der Boden des Gefäßes mit einer deutlichen Schicht koagulierten Eisenoxyds bedeckt. Vor der Wiederholung des Versuchs wurde nun die Leitfähigkeit des Ausgangssols gemessen, da die Möglichkeit bestand, daß durch die Volumabnahme des verdünnenden Wassers die in dem System vorhandenen Elektrolyte soweit konzentriert worden waren, daß sie eine teilweise Flockung des Eisenoxyds bewirkt haben konnten. Die spezifische Leitfähigkeit des Ausgangssols war $7{,}1 \cdot 10^{-6}$ bei einer Konzentration von 0,067 g Eisen/Ltr. Nachdem die Ausgangsmenge von 3 Ltr. auf etwa die Hälfte eingeengt worden war, ergab sich ein Eisengehalt von 0,089 g/Ltr. bei einer Leitfähigkeit von $9 \cdot 10^{-6}$. Nach 4 Tagen Absitzen betrug der Eisengehalt der Flüssigkeit nur noch 0,070 g/Ltr. bei unveränderter Leitfähigkeit. Im ganzen genommen war also die Konzentration des Eisenoxydsols praktisch konstant geblieben, auch die Leitfähigkeit hatte nur sehr wenig zugenommen, jedenfalls nicht in einem Grade, daß die obige Annahme einer „Selbstkoagulation" für diesen Effekt eine Erklärung geben könnte.

Das gegensätzliche Verhalten des eben beschriebenen Kupfersols beim Eindampfen hängt offenbar damit zusammen, daß bei diesem die maximale Konzentration noch nicht erreicht wurde, während dies bei dem Eisenoxydsol offenbar der Fall war. Es ist also möglich, elektrogene Sole durch Eindampfen nur soweit zu konzentrieren, als ein „Sättigungswert" in bezug auf den dispersen Anteil noch nicht erreicht ist.

9. Versuche mit Zusätzen. Im Anschluß an die Versuche mit Wasser verschiedener Leitfähigkeit wurde eine Reihe Beobachtungen über die Frage durchgeführt, in welcher Weise geringe Elektrolytzusätze zu dem Dispersionsmittel die Solausbeute beeinflussen. Die Wirksamkeit solcher kleiner Zusätze ist seit den Arbeiten von Beans und Eastlak[19]), Wo. Pauli[20]), B. M. Reid und E. F. Burton[21]) usw. bekannt.

Zu diesem Zwecke wurde für die Darstellung von Kupfersolen zu je 250 ccm Leitfähigkeitswasser aus einer geeichten Pipette 1, 2, 10 und mehr Tropfen 0,0005 mol Kupfersulfatlösung oder 0,0005 mol Kalilauge oder 0,0005 mol Kaliumchloridlösung gegeben. Danach wurde unter gleichen Bedingungen 30 Minuten lang zerstäubt, wobei die Temperatur im Inneren des Reaktionsgefäßes 50° nicht überschritt. Die auf diese Weise erhaltenen Sole wurden wie üblich zentrifugiert und maßanalytisch auf ihren Kupfergehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle und den Fig. 6, 7 und 8 wiedergegeben.

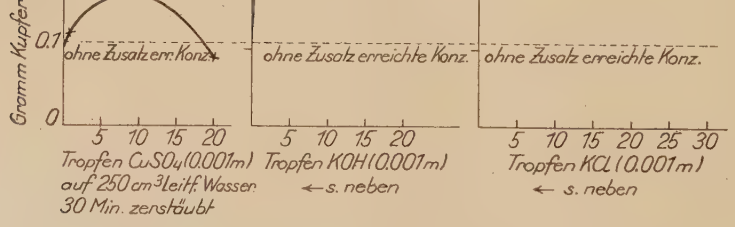


Fig. 6 Fig. 7 Fig. 8

Zugesetzter Elektrolyt:	$CuSO_4$	KOH	KCl
	Solkonzentration in g Cu/Ltr.		
1 Tropfen .	—	0,18	0,22
2 „ .	0,12	0,28	0,23
10 „ .	—	0,27	0,24
20 „ .	0,14	0,20	0,21
30 „ .	—	—	0,21
40 „ .	0,09	0,18	0,27
51 „ .	—	—	0,28
60 „ .	—	—	0,21

[19]) Beans und Eastlak, J. Amer. chem. Soc. **37**, 2667 (1915).

[20]) Wo. Pauli und Joh. Matula, Kolloid-Z. **21**, 49 (1917).

[21]) B. M. Reid und E. F. Burton, Z. physik. Chem. **32**, 425 (1928).

Es treten also deutlich erkennbare Maxima auf, im Falle des Kaliumchlorids sogar zwei. Die Maxima liegen bei folgenden Molaritäten der Zusätze:

$CuSO_4$ . . .	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol/Ltr.
KOH	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$ mol/Ltr.
KCl I. Max.	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/Ltr.
KCl II. Max.	$8{,}0 \cdot 10^{-7}$ mol/Ltr.

Für die rein präparative Herstellung noch konzentrierterer CuO-Sole geben voranstehende Versuche mit Elektrolytzusätzen also praktische Hinweise. Bei den optimalen Zusätzen ergeben sich Konzentrationserhöhungen auf mehr als das Doppelte. Für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Koagulationsversuche sind indessen solche Systeme mit Elektrolytzusätzen nicht verwandt worden.

10. Einfluß von Stromstärke und Spannung auf Konzentration und Teilchengröße. Da die Hauptaufgabe darin bestand, zunächst einmal möglichst konzentrierte elektrolytarme Sole darzustellen, wurde der Einfluß der Stromspannung und -stärke nur insoweit untersucht, um festzustellen, unter welchen Bedingungen die besten Ausbeuten erhalten wurden. Dabei mußte allerdings nicht nur berücksichtigt werden, daß durch eine möglichst starke Funkenbildung viel Metall von den Elektroden abgeschleudert wurde, sondern es war auch wesentlich, daß der Lichtbogen gleichmäßig und kontinuierlich brannte, ohne zu schweißen oder abzureißen. Allgemein konnte die bereits von The Svedberg gemachte Beobachtung bestätigt werden, daß durch Steigerung der Stromstärke eine gesteigerte Zerstäubung der Elektroden erfolgt, während die Spannung mindestens so hoch sein muß, daß ein Lichtbogen zustande kommt. Bei dem in der Literatur häufig gefundenen Ausdruck „stärkere Zerstäubung" muß allerdings scharf unterschieden werden, welcher Einzeleffekt gesteigert wird. Stärkerer Massenverlust der Elektroden bedeutet nicht stärkeren Metallgehalt der entstehenden Sole. Vielmehr hat sich gezeigt, daß für eine präparativ günstige Zerstäubung extrem hohe wie auch extrem niedere Stromstärken zu vermeiden sind. So war am Beispiel des farbigen Kupfersols besonders gut zu beobachten, daß bei geringen Stromstärken unter 1,0—0,5 Ampere bei 110 Volt Ausgangsspannung die Anreicherung des flüssigen Mediums mit Metalloxyd nur sehr langsam erfolgte, wobei der Lichtbogen sehr kurz gehalten werden konnte. Bei Stromstärken über 10 Amp. dagegen findet zwar eine sehr heftige Zerstäubung in dem stark grünen Lichtbogen statt, doch steigt der Gehalt an kolloiddispersem Anteil zeitlich bei weitem nicht so rasch wie bei mittleren Stromstärken von etwa 5 Amp. Bei der Zerstäubung mit hohen Stromstärken findet sich nämlich ein großer Teil des von der Elektrode abgeschleuderten Materials in Form von Tröpfchen und Splittern am Boden des Gefäßes wieder, während nur der gewichtsmäßig geringere Teil fein dispergiert ist.

Daß eine Steigerung der Zerstäubungsstromstärke im allgemeinen feinere Dispergierung der Teilchen zur Folge hat, geht auch aus folgender Beobachtung hervor: Zahlreiche Autoren, die die Zerstäubung von Kupferelektroden beschreiben, erwähnen ein Anfangsstadium des Kupferoxydsols, in welchem dieses nicht braun oder gelb aussieht, wie im Endzustand, sondern grün. Dieser Zustand geht rasch vorüber, und es sind auch meines Wissens keine weiteren Beobachtungen mit solchen Solen angestellt worden. Daß die grüne Farbe gröberen Teilchen zukommen mußte, erschien auch im Hinblick auf die geringe Stabilität der grünen Systeme wahrscheinlich. Da nun beim Arbeiten mit großen Stromstärken diese groben Teilchen nicht oder nur sehr vorübergehend zu beobachten waren, wurde der Versuch gemacht, durch Arbeiten mit sehr geringen Stromstärken zu grünen Kupfersolen zu kommen. Es gelang auch, durch Zerstäuben bei 0,8—1,2 Amp. und etwa 100 V Gleichstrom ein sehr schön grünes Kupferoxydsol zu erhalten, das 0,08 g Kupfer pro Liter Sol enthielt. Dieses behielt diese Farbe jedoch nur einen Tag; nach 2 Tagen war es hellgelb und wies einen deutlichen Bodensatz auf. Der Cu-Gehalt des resultierenden gelben Sols blieb dagegen gut konstant.

Man kann also wohl sagen, daß mit geringen Stromstärken gröbere Teilchen erzielt werden, dagegen mit größeren Stromstärken kleinere Teilchen. Zentrifugierversuche mit gleich lang, jedoch bei verschiedener Stromstärke zerstäubten Kupfersolen bestätigten diese allgemein gefaßte Regel. Als für präparative Zwecke am günstigsten erwiesen sich beim Arbeiten mit der vorstehend beschriebenen Apparatur folgende empirisch festgestellten Bedingungen:

Kupferoxydsol:	ca. 5— 7 Amp. 110 V Gleichstr.
Aluminiumoxydsol:	ca. 10—12 Amp. 220 V Wechselstr.
Eisenoxydsol:	ca. 10—12 Amp. 220 V Wechselstr.

11. Einfluß der Temperatur. Bei allen diesen präparativen Arbeiten wurde darauf geachtet, daß keine Hitzekoagulation eintrat. Deshalb wurde durch ausreichende Kühlung dafür gesorgt, daß die Temperatur im Inneren des Reaktionsgefäßes bei allen Soldarstellungen 50° nicht überstieg. Im Gegensatz zu der häufig in

der Literatur angegebenen Empfindlichkeit elektrolytarmer, schwach solvatisierter Sole konnte jedoch festgestellt werden, daß eine kurzdauernde Erhitzung beispielsweise des Kupfer- oder Aluminiumoxydsols bis nahe an den Kochpunkt durchaus nicht zwangsläufig Koagulation des Systems nach sich zieht. Dagegen erwies es sich als günstig, bei der Zerstäubung die erwähnte obere Temperaturgrenze von 50° innezuhalten. Wurde bei höheren Temperaturen gearbeitet, so bildeten sich neben den kolloiddispersen Zerstäubungsprodukten in reichlicher Menge grobe Flocken, die als Schlamm zu Boden fielen und so die Ausbeute verschlechterten.

12. Einfluß des Alterns. Zumal bei den farbigen Kupfer- und Eisenoxydsolen zeigte sich schon makroskopisch, daß zwischen einem frisch bereiteten und einem mehrere Tage gealterten Sol ein wesentlicher Unterschied besteht. Damit ist nicht allein die Anwesenheit der groben Flocken gemeint, die sich ja bereits im Laufe von wenigen Stunden zu Boden setzen. Vielmehr enthält ein frisches Sol einen großen Anteil gröberer Teilchen, was sich in der Durchsicht durch stärkere Trübung, in der Aufsicht durch Opaleszenz z. B. der braunen Kupferoxydsole und elektrogenen Eisenoxydsole nach grau hin bemerkbar macht. Da sich die Sole nach dem Zerstäuben noch nicht im Gleichgewicht befanden, wurde den Systemen, um reproduzierbare Werte zu erzielen, vor den Koagulationsmessungen reichlich Zeit gelassen zu altern. So wurde beispielsweise das Kupferoxydsol erst drei Monate nach seiner Darstellung zu Flockungsbeobachtungen verwandt. Auch noch ältere Sole wurden zu den Messungen verwendet. Die anderen Sole wurden nach kürzerer Zeit untersucht, z. B. $Fe(OH)_3$-Sole frühestens nach 14 Tagen, $Al(OH)_3$-Sole nach ca. 4 Wochen usw.

Der Einfluß der Alterung auf die Sole läßt sich natürlich messend verfolgen. So zeigte sich, daß bei ruhigem Stehenlassen die Konzentration der Kupferoxydsole mit der Zeit zunächst abnimmt, um sich dann allmählich einem konstanten Werte zu nähern. Folgende Zahlen und Fig. 9 geben Beispiele:

Sol I:	frisch	Gehalt: 1,20 g Cu/Ltr.
	nach 10 Stdn.	1,15 g Cu/Ltr.
	nach 48 Stdn.	1,08 g Cu/Ltr.
Sol II:	frisch	Gehalt: 1,30 g Cu/Ltr.
	nach 15 Stdn.	1,24 g Cu/Ltr.
	nach 36 Stdn.	1,17 g Cu/Ltr.

Man erkennt, daß nach ca. 2 Tagen der Endwert praktisch erreicht ist. Als extremer Fall sei ein CuO-Sol erwähnt, mit dem übrigens die Mehrzahl der Koagulationsversuche angestellt wurde.

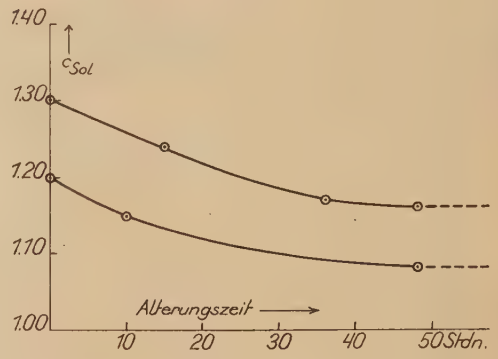


Fig. 9

Dieses Sol hatte nach dreimonatlichem Stehen einen Cu-Gehalt von 0,56 g/Ltr. Nach 4 Jahren Stehen in einer nicht fest verschlossenen Flasche betrug der Gehalt 0,64 g/Ltr.

Bei den mit Elektrolytzusatz hergestellten Solen war die Altersbeständigkeit ebenfalls ausgezeichnet. Nach fünfmonatigem Stehen in Jenaer Glaskolben mit Watteverschluß ergaben sich wie im voranstehenden Falle in der Regel sogar kleine Konzentrationserhöhungen des Sols infolge des sehr allmählichen Verdampfens des Dispersionsmittels.

Zusammenfassend ist also die Stabilität der mit der neuen Methode dargestellten elektrogenen CuO-Sole in bezug auf Alterungseffekte nicht nur genügend, um für quantitative Koagulationsmessungen gleichmäßiges Ausgangsmaterial zu ergeben, sondern erheblich viel besser, als man aus den Angaben des Schrifttums für anders hergestellte CuO-Sole entnehmen muß.

Beim elektrogenen Eisenoxydsol ließ sich der Alterungseffekt leicht durch Trübungsmessungen feststellen. So betrug die relative Trübung, gemessen mit dem Pulfrich'schen Stufenphotometer (bei Verwendung von parallelem Licht mit Filter L_{II}) im frischen Zustande 31 Proz., nach zweimonatiger Alterung dagegen 24 Proz.

13. Vergleich der Leitfähigkeiten der Sole. Ein annäherndes Maß für die Reinheit der Sole gibt bekanntlich ihre Leitfähigkeit. Die in vorliegender Arbeit verwandten elektrogenen Sole zeigten folgende Werte:

Die spezifische Leitfähigkeit der CuO-Sole betrug $8{,}8 \cdot 10^{-6}$ r. O.

Demgegenüber betrug die Leitfähigkeit des Kupferoxydsols von Burton-Bishop[22]) $8 \cdot 10^{-4}$, des Sols von Paine[23]) $3 \cdot 10^{-6}$. Das hier verwandte Sol war also wesentlich elektrolytärmer als das

[22]) Burton-Bishop, loc. cit.
[23]) H. Paine, Kolloid-Beih. 4, 25 (1913).

von Burton und Bishop benützte, dagegen etwas stärker elektrolythaltig als das CuO-Sol von Paine. Dafür waren unsere Sole zwei- bis viermal konzentrierter als das von Paine und Burton-Bishop.

Die Leitfähigkeit des elektrogenen Eisenoxydsols hatte im frischen Zustande den Wert $7 \cdot 10^{-6}$, nach dem Eindampfen und Absitzenlassen $9 \cdot 10^{-6}$.

Die Leitfähigkeit der elektrogenen Aluminiumoxydsole betrug im gealterten Zustande $4{,}9 \cdot 10^{-6}$. Auch hier handelt es sich also um sehr elektrolytarme Systeme. Die Bestimmung des Aluminiumgehalts der Sole ging in der Weise vor sich, daß mit der Pipette Proben aus dem Sol entnommen und im Porzellantiegel zur Trockne eingedampft wurden. Wegen der innerhalb der Fehlergrenzen vollkommenen Elektrolytfreiheit genügte ca. 10 Minuten andauerndes Glühen, um Gewichtskonstanz herbeizuführen.

14. Beobachtungen über elektrogene Entstehung von Korund. Bei der Zerstäubung von Aluminiumelektroden zu Hydrosolen wurde folgendes beobachtet: Bei gelegentlichem Erlöschen stärkerer Lichtbögen, wie dies bisweilen bei zu großer Amplitude des Vibrators eintritt, erweisen sich die profilierten Al-Stäbe an der Stelle des Stromüberganges überzogen von einem schlackenartigen, granulierten Überzug. Dieser ist in frischem Zustande weißlichgrau und für Spannungen von 220 Volt Wechselstrom nicht mehr leitend (der Lichtbogen springt an solchen Stellen nicht wieder an) und außerordentlich hart. Die Granula sind so hart, daß sie bei Bearbeitung mit einer Feile, einer Stahlfräse oder am rotierenden Schleifstein Funken geben. Nicht nur Aluminium, sondern auch das gezogene Eisen der Elektroden wird leicht von diesem Produkt geritzt. Gewöhnliche Feilen werden beim Versuch, mit ihnen die Elektroden wieder zu reinigen, völlig verdorben.

Auf Grund aller dieser Beobachtungen kann man wohl annehmen, daß es sich um die elektrogene Entstehung von Korund handelt.

Diese Bildung von Korund erinnert äußerlich an das Eloxal-Verfahren zur Aluminium-Vergütung. Bei diesem entsteht bekanntlich durch elektrolytische Vorgänge zwischen Aluminiumelektroden in einem Bade von Oxalsäure ein Überzug auf den Elektroden von Al_2O_3, der große chemische Resistenz, mittlere Härte, Färbbarkeit usw. zeigt. Natürlich ist aber die elektrogene Entstehung von Korund im Wechselstrom-Lichtbogen, wobei die Korundbildung tief in die Masse des Metalls hineingeht, grundsätzlich verschieden von der elektrolytischen Erzeugung von Al_2O_3-Filmen.

15. Herstellung und Vorbereitung einiger chemogener Sole. Teils zur Erweiterung des Versuchsmaterials, teils zur Ermöglichung von vergleichenden Messungen wurden auch chemogene Oxydsole dargestellt, beziehungsweise vorbereitet.

Bei der Herstellung von chemogenem Eisenoxydsol wurde ausgegangen von käuflichem Liquor ferri oxydati dialysati duplex von Merck. Dieser wurde zunächst im Gutbier-Dialysator kalt und warm mit Pergamentmembranen dialysiert, was aber wegen der schlechten Kontrollierbarkeit eventuell auftretender Koagulationen bald aufgegeben wurde. Es wurde vielmehr mit dem Brintzinger-Schnelldialysator gearbeitet, dessen Konstruktion und Handhabung anderen Orts beschrieben ist[24]). Als Membranen gelangten Cellophanmembranschläuche von Kalle&Co. zur Verwendung, als Außenflüssigkeit diente destilliertes Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit $2 \cdot 10^{-6}$ r. O. Auf die Verwendung der Elektrodialyse wurde wegen sofort eintretender Flockungseffekte verzichtet. Es gelang auf diese Weise, ohne merkliche Koagulation Sole herzustellen mit einem Gehalt von 54,7 g Eisen pro Liter, bestimmt sowohl nach der Thiosulfat-Methode wie auch gravimetrisch mit sehr gut übereinstimmenden Daten und einer spezifischen Leitfähigkeit von $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ r. O. Es ist dies eine Leitfähigkeit von derselben Größenordnung, wie die Sole sie zeigten, die Alpern und Wo. Pauli zunächst verwendeten ($k = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$), obschon sie späterhin bis zu Reinheiten von $7 - 2{,}78 \cdot 10^{-6}$ r. O. gelangten. Selbstverständlich sind aber letztere Sole wesentlich verdünnter als die hier benützten und wären zur Prüfung der Burton'schen Regel nicht zu verwenden gewesen.

Um diese chemogenen $Fe(OH)_3$-Sole mit den elektrogenen vergleichen zu können, wurden erstere mit Leitfähigkeitswasser verdünnt, so daß sich schließlich Systeme ergaben von der Leitfähigkeit $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ r. O. Die Leitfähigkeit eines elektrogenen Sols von gleichem Eisengehalt betrug $7{,}1 \cdot 10^{-6}$ r. O.

Der Gehalt der Eisenoxydsole an Eisen wurde sowohl gravimetrisch als auch maßanalytisch bestimmt. Im ersteren Falle wurde das Sol mit Salpetersäure gelöst, mit Ammoniumchloridlösung versetzt und heiß mit Ammoniak gefällt. Mit ammoniakhaltigem Wasser wurde der Niederschlag auf ein Papierfilter gebracht und wie üblich weiter behandelt. Die maßanalytische Untersuchung entsprach genau der üblichen jodometrischen Methode, nachdem der disperse Anteil des Sols mit Salzsäure in der Hitze in Lösung gebracht worden war. Die Titration erfolgte nach Abkühlen der Eisenlösung und zweistündigem Stehen mit KJ mittels 0,1 n Thiosulfatlösung.

Die Herstellung des $Cr(OH)_3$-Soles erfolgte in den Grundzügen nach der Vorschrift von Wo. Pauli und Milazzo[25]):

5,3 g $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ grün wurden in ca. 300 ccm Wasser gelöst und bis zum Sieden erwärmt. Sobald die Lösung zu sieden anfing, wurde mit Zusatz von 0,04 n NaOH (1,6 g in 1000 ccm Wasser gelöst, ent-

[24]) Brintzinger, Kolloid-Z. **66**, 183 (1934).

[25]) Wo. Pauli und Milazzo, Kolloid-Z. **78**, 158 (1937).

sprechend 0,7 der gesamten gebildeten HCl-Menge) hydrolysiert. Diese Hydrolyse erfolgte, indem man die NaOH in die siedende Chromlösung mit einer Geschwindigkeit eintropfen ließ, die der Verdampfungsgeschwindigkeit ungefähr gleich war, so daß das gesamte Volumen sich nicht stark ändern konnte. Das Endvolumen wurde immer auf 500 ccm eingestellt. Mit einer höheren Konzentration NaOH oder mit einer größeren Menge derselben wird die kolloide Lösung trüb infolge der beginnenden Flockung des Sols. Der Vorgang durfte nicht über 90 Minuten erstreckt werden, um die Gefahr einer Flockung, wie sie auch beim Eisenoxydsol unter diesen Umständen auftritt, zu vermeiden. Er wurde wiederholt, um eine genügende Menge Sol zu bekommen. Das so gewonnene Sol wurde dann in einem Faltendialysator vordialysiert, bis die Leitfähigkeit den Wert ca. $1 \cdot 10^{-3}$ r. O. erreicht hatte.

Abweichend von dem Verfahren von Wo. Pauli und Milazzo wurde nicht die Elektrodekantation, sondern wiederum die Dialyse verwandt, und zwar sowohl nach Gutbier wie nach Brintzinger.

Bei einer Dialyse nach Gutbier mit Cellophanmembranen wurde ausgegangen von einem elektrolytischen Sol mit der großen Leitfähigkeit von $1{,}76 \cdot 10^{-2}$ r. O. Nach 14tägiger Dauer der Reinigung war die Leitfähigkeit bereits auf $2{,}24 \cdot 10^{-5}$ gesunken. Leider koagulierte das Sol hierauf.

Bei der Dialyse und Elektrodialyse nach Brintzinger betrug die Anfangsleitfähigkeit wiederum $1{,}76 \cdot 10^{-2}$ r. O. und erreichte nach 14 Tagen Dialyse ohne Spannung einen Wert von $3{,}6 \cdot 10^{-5}$, bei Verwendung von Elektrodialyse nach 4 Tagen $2{,}24 \cdot 10^{-5}$ r. O. ohne zu flocken. Das Sol hatte dabei einen Gehalt von 2,42 g Cr_2O_3 im Liter, bestimmt nach einer gewichtsanalytischen Methode. Bei dieser wurden 50 ccm Sol zur Trockne eingedampft und hierauf 20 Minuten in der Tecluflamme bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Abwesenheit von noch nicht umgesetztem Chromchlorid war vorher durch Versetzen einer Probe des Sols mit Silbernitratlösung nach vorhergegangenem Flocken mit Salpetersäure festgestellt worden.

Es gelang, bei anderen Dialyseversuchen auch stabile Sole von ähnlicher Leitfähigkeit zu erhalten. In einem Falle wurde z. B. eine spezifische Leitfähigkeit von $2{,}24 \cdot 10^{-5}$ r. O. erreicht, in einem zweiten Falle eine solche von $3{,}6 \cdot 10^{-5}$. Bei dem ersten System dauerte die Dialyse — ohne Elektrodialyse — 14 Tage, im anderen mit Elektrodialyse 4 Tage.

Vergleicht man diese Reinigungseffekte mit den mittels der Methode von Wo. Pauli und Milazzo erreichten Resultaten, so findet man, daß diese Autoren bei einer Elektrodekantationsdauer von 55 Tagen, der noch eine Dialyse voranging, zu einem Sol von der Leitfähigkeit $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ gelangten. Mit der Brintzinger'schen Methode erreicht man also in diesem Falle in 4 Tagen das gleiche Ergebnis, wie mit der Pauli'schen Versuchsanordnung in mehr als 55 Tagen. Allerdings konnte Pauli durch Elektrodekantation den Gehalt seines Sols an Chrom auf 5,2 g pro Liter steigern.

Die Farbe des Sols war intensiv dunkelgrün, in der Aufsicht fast schwarzgrün und in dünneren Schichten war es klar. Versuche zur weiteren Konzentrationserhöhung mittels vorsichtigen Eindampfens führten wegen des Eintritts von Koagulation nicht zu einer wesentlichen Konzentrationserhöhung.

Im übrigen wird auch von Pauli hervorgehoben, daß die Herstellung derartig elektrolytarmer, relativ konzentrierter Chromoxydsole wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit dieser Sole äußerst schwierig ist.

Zusammenfassung.

1. Die Frage nach der Gültigkeit der Burton'schen Regel, speziell in ihrer durch die A.K.-Theorie der Koagulation erweiterten Form, für positive Sole wird an Hand des Schrifttums diskutiert. Es ergibt sich, daß im Gegensatz zum Verhalten der negativen Sole die Gültigkeit speziell der A.K.-Sätze an dem bisher vorliegenden Material positiver Sole noch nicht erwiesen ist.

2. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurden zunächst positive Sole hergestellt, die einerseits möglichst konzentriert, anderseits möglichst elektrolytarm sein sollten. Es wurden elektrogene Sole von CuO, Al_2O_3, Fe_2O_3 und chemogene Sole von $Fe(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$ hergestellt. Letztere wurden durch Dialyse bzw. Elektrodialyse bis zur Koagulationsgrenze gereinigt. Der Reinigungseffekt wurde durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt.

3. Es wurde eine verbesserte Apparatur und Methodik zur kontinuierlichen Herstellung elektrogener Oxydsole beschrieben, bei der insbesondere ein Vibrator zur Verwendung kommt. Es gelang auf diese Weise wesentlich konzentriertere Sole als bisher durch elektrische Zerstäubung darzustellen. Auch Eisen- und Aluminiumelektroden können mit dieser Apparatur zu den entsprechenden Oxydsolen zerstäubt werden.

4. Bei der elektrischen Zerstäubung von Aluminium wurde die auffällige Bildung von nichtleitendem, außerordentlich hartem Korund auf den Elektroden beobachtet.

(Ein zweiter Teil folgt.)

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad der lyophilen Kolloide.

III. Die Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Palmitat- und Stearatlösungen in Gegenwart von meta- und para-Kresol.

Von E. Angelescu und A. Woinarosky (Bukarest, Rumänien)[1]), *).

(Eingegangen am 25. Juli 1940)

Zum Zweck, neue Beweise zur Stütze der Schlüsse beizubringen, die wir aus den in der ersten Arbeit (1) entwickelten Betrachtungen über die wahrscheinlichen Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad und der Solvatation lyophiler Kolloide gezogen haben, haben wir die in der zweiten Arbeit (2) veröffentlichten Versuche fortgesetzt und haben die Veränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Palmitat- und Stearatlösungen in Gegenwart von meta- und para-Kresol untersucht.

Die Untersuchungen, die der eine von uns allein (3) oder in Gemeinschaft mit D. M. Popescu (4), V. Ciortan (5) oder S. Szász (6) über die Viskosität kresolierter Seifenlösungen durchgeführt hat, haben gezeigt, daß die verschiedenen Kresolisomeren (ortho, meta und para) etwa den gleichen Dispersionsgrad der Seifenlösungen veranlassen, aber eine sehr verschiedene Solvatation hervorrufen: Die durch das para-Isomere erzeugte Solvatation ist viel stärker als die durch das meta-Isomere verursachte und dessen Wirkung viel stärker als die des ortho-Kresols. Dieses verschiedene Verhalten der drei Isomeren gegenüber dem Dispersionsgrad und der Solvatation der Seifenlösungen gibt uns die Möglichkeit, auf irgendeine Weise den Einfluß, welchen die Veränderung des Dispersionsgrades ausübt, von dem zu trennen, welchen die Solvatation auf die elektrische Leitfähigkeit hat. Die Seifenlösungen werden in Gegenwart der drei Isomeren ungefähr den gleichen Dispersionsgrad haben, aber einen ganz verschiedenen Solvatationsgrad.

Bei der Untersuchung des Verhaltens der Seifenlösungen in Gegenwart der drei Kresolisomeren werden wir auch Gelegenheit haben, den Einfluß der Viskosität auf die elektrische Leitfähigkeit kolloider Sole bestimmen zu können. Es ist schon gezeigt worden (7), daß die durch die verschiedenen Isomeren hervorgerufenen Maxima sehr verschieden sind; sie vermindern sich schnell in der Reihe: para, meta, ortho. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den bei Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit erhaltenen kann wertvolle Aufschlüsse geben über die wechselseitige Beziehung zwischen den Teilchen, welche die Viskositätserhöhung bestimmen, und denjenigen, welche am elektrischen Transport teilnehmen.

Wir geben in den folgenden Tabellen die mit meta- und para-Kresol erhaltenen Ergebnisse. Die Versuchstechnik war dieselbe, wie sie in der zweiten Mitteilung (2) beschrieben wurde.

Tabelle I. Natriumstearat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,26 Proz.	2,41 Proz.	5,10 Proz.	7,56 Proz.	9,88 Proz.
60°	0,00282	0,00998	0,01134	0,01415	0,01468	0,01443
50°	0,00128	0,00821	0,00957	0,01217	0,01276	0,01251
40°	0,00098	0,00372	0,00788	0,01013	0,01077	0,01055
30°	0,00077	0,00235	0,00616	0,00818	0,00875	0,00864
20°	0,00059	0,00180	0,00279	0,00604	0,00652	0,00650

Tabelle II. Natriumstearat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,33 Proz.	2,61 Proz.	4,98 Proz.	7,42 Proz.	9,91 Proz.
60°	0,00129	0,00559	0,00701	0,00808	0,00831	0,00785
50°	0,00103	0,00474	0,00607	0,00718	0,00719	0,00682
40°	0,00079	0,00383	0,00507	0,00608	0,00603	0,00570
30°	0,00061	0,00263	0,00399	0,00499	0,00496	0,00467
20°	0,00045	0,00209	0,00308	0,00379	0,00390	0,00367

[1]) Kolloid-Z. **92**, 94, 99 (1940) I. und II. Mitteilung. *) Übersetzt von K. Popp (Dresden).

Tabelle III. Kaliumstearat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,39 Proz.	2,61 Proz.	4,80 Proz.	6,92 Proz.	9,47 Proz.
60°	0,01107	0,01307	0,01481	0,01715	0,01791	0,01777
50°	0,00984	0,01104	0,01267	0,01487	0,01565	0,01551
40°	0,00755	0,00915	0,01071	0,01264	0,01343	0,01327
30°	0,00608	0,00720	0,00869	0,01040	0,01108	0,01106
20°	0,00399	0,00547	0,00653	0,00744	0,00894	0,00890

Tabelle IV. Kaliumstearat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,29 Proz.	2,53 Proz.	4,57 Proz.	7,13 Proz.	9,33 Proz.
60°	0,00517	0,00682	0,00835	0,00968	0,00977	0,00946
50°	0,00456	0,00585	0,00733	0,00858	0,00853	0,00817
40°	0,00371	0,00490	0,00623	0,00735	0,00727	0,00691
30°	0,00310	0,00407	0,00515	0,00614	0,00610	0,00572
20°	0,00253	0,00322	0,00384	0,00492	0,00491	0,00457

Tabelle V. Natriumpalmitat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,22 Proz.	2,49 Proz.	4,67 Proz.	7,17 Proz.	9,39 Proz.
60°	0,01505	0,01595	0,01733	0,01797	0,01781	0,01718
50°	0,01288	0,01373	0,01471	0,01541	0,01497	0,01467
40°	0,01078	0,01141	0,01244	0,01302	0,01276	0,01250
30°	0,00865	0,00933	0,01009	0,01064	0,01035	0,01014
20°	0,00656	0,00725	0,00791	0,00834	0,00830	0,00790

Tabelle VI. Natriumpalmitat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,22 Proz.	2,57 Proz.	4,65 Proz.	7,05 Proz.	9,35 Proz.
60°	0,00804	0,00870	0,00938	0,00975	0,00960	0,00936
50°	0,00679	0,00745	0,00810	0,00846	0,00835	0,00802
40°	0,00567	0,00621	0,00695	0,00716	0,00709	0,00675
30°	0,00458	0,00506	0,00570	0,00592	0,00583	0,00549
20°	0,00365	0,00405	0,00449	0,00472	0,00456	0,00431

Tabelle VII. Kaliumpalmitat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,27 Proz.	2,59 Proz.	4,67 Proz.	7,12 Proz.	9,27 Proz.
60°	0,01598	0,01699	0,01810	0,01987	0,02000	0,01953
50°	0,01372	0,01444	0,01547	0,01711	0,01774	0,01709
40°	0,01154	0,01219	0,01291	0,01443	0,01486	0,01461
30°	0,00923	0,00976	0,01060	0,01185	0,01242	0,01218
20°	0,00700	0,00765	0,00832	0,00954	0,00992	0,00984

Tabelle VIII. Kaliumpalmitat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,33 Proz.	2,55 Proz.	4,14 Proz.	7,09 Proz.	9,26 Proz.
60°	0,00774	0,00872	0,00978	0,01089	0,01075	0,01015
50°	0,00690	0,00755	0,00861	0,00958	0,00942	0,00893
40°	0,00584	0,00633	0,00737	0,00816	0,00803	0,00761
30°	0,00478	0,00516	0,00613	0,00684	0,00665	0,00625
20°	0,00409	0,00403	0,00487	0,00549	0,00532	0,00499

Untersuchungen mit para-Kresol.

Tabelle IX. Natriumstearat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,28 Proz.	2,55 Proz.	4,74 Proz.	7,36 Proz.	9,63 Proz.
60°	0,00282	0,00924	0,01092	0,01331	0,01435	0,01437
50°	0,00128	0,00577	0,00918	0,01140	0,01242	0,01242
40°	0,00098	0,00293	0,00763	0,00936	0,01038	0,01043
30°	0,00077	0,00217	0,00612	0,00750	0,00845	0,00858
20°	0,00059	0,00164	0,00289	0,00581	0,00657	0,00657

Tabelle X. Natriumstearat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,30 Proz.	2,54 Proz.	4,75 Proz.	7,25 Proz.	9,52 Proz.
60°	0,00129	0,00538	0,00681	0,00813	0,00820	0,00789
50°	0,00103	0,00447	0,00586	0,00701	0,00708	0,00681
40°	0,00079	0,00363	0,00485	0,00594	0,00594	0,00568
30°	0,00061	0,00271	0,00389	0,00487	0,00487	0,00465
20°	0,00045	0,00173	0,00307	0,00379	0,00379	0,00367

Tabelle XI. Kaliumstearat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,32 Proz.	2,54 Proz.	4,68 Proz.	7,05 Proz.	9,58 Proz.
60°	0,01107	0,01263	0,01444	0,01676	0,01813	0,01826
50°	0,00984	0,01073	0,01212	0,01448	0,01586	0,01574
40°	0,00755	0,00892	0,01031	0,01233	0,01341	0,01339
30°	0,00608	0,00715	0,00846	0,01012	0,01099	0,01119
20°	0,00399	0,00556	0,00621	0,00749	0,00885	0,00899

Tabelle XII. Kaliumstearat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,25 Proz.	2,57 Proz.	4,69 Proz.	7,07 Proz.	9,41 Proz.
60°	0,00517	0,00681	0,00844	0,00987	0,00966	0,00946
50°	0,00456	0,00575	0,00727	0,00829	0,00858	0,00822
40°	0,00371	0,00474	0,00606	0,00700	0,00729	0,00699
30°	0,00310	0,00391	0,00496	0,00584	0,00607	0,00580
20°	0,00253	0,00310	0,00391	0,00470	0,00488	0,00461

Tabelle XIII. Natriumpalmitat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,26 Proz.	2,55 Proz.	4,64 Proz.	7,07 Proz.	9,24 Proz.
60°	0,01505	0,01589	0,01752	0,01836	0,01816	0,01759
50°	0,01288	0,01334	0,01507	0,01568	0,01555	0,01526
40°	0,01078	0,01132	0,01263	0,01288	0,01299	0,01269
30°	0,00865	0,00919	0,01018	0,01060	0,01058	0,01027
20°	0,00656	0,00729	0,00779	0,00818	0,00832	0,00821

Tabelle XIV. Natriumpalmitat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,25 Proz.	2,96 Proz.	4,64 Proz.	7,07 Proz.	9,29 Proz.
60°	0,00804	0,00876	0,00955	0,01000	0,00979	0,00913
50°	0,00679	0,00747	0,00814	0,00871	0,00843	0,00804
40°	0,00567	0,00628	0,00685	0,00722	0,00720	0,00680
30°	0,00458	0,00510	0,00563	0,00600	0,00575	0,00544
20°	0,00365	0,00396	0,00442	0,00478	0,00457	0,00419

Tabelle XV. Kaliumpalmitat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,34 Proz.	2,45 Proz.	4,55 Proz.	7,06 Proz.	9,13 Proz.
60°	0,01598	0,01664	0,01730	0,01897	0,01944	0,01928
50°	0,01372	0,01397	0,01465	0,01629	0,01701	0,01680
40°	0,01154	0,01159	0,01226	0,01379	0,01451	0,01446
30°	0,00923	0,00943	0,01013	0,01135	0,01208	0,01229
20°	0,00700	0,00758	0,00814	0,00909	0,00978	0,00974

Tabelle XVI. Kaliumpalmitat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,26 Proz.	2,57 Proz.	4,62 Proz.	7,05 Proz.	9,23 Proz.
60°	0,00774	0,00848	0,00969	0,01071	0,01079	0,01038
50°	0,00690	0,00732	0,00850	0,00944	0,00943	0,00901
40°	0,00584	0,00611	0,00722	0,00803	0,00806	0,00762
30°	0,00478	0,00489	0,00597	0,00664	0,00665	0,00632
20°	0,00409	0,00399	0,00469	0,00535	0,00536	0,00503

Aus den Zahlen der Tabelle I—XVI und denjenigen der zweiten Mitteilung haben wir die Diagramme der Fig. 1—4 konstruiert, indem wir auf den Abszissen die Konzentrationen des hinzugefügten Kresols auftrugen und auf den Ordinaten die elektrischen Leitfähigkeiten. Die Kurven sind für jedes Kresol durch ein bestimmtes Zeichen dargestellt.

Die Prüfung der Zahlen in den Tabellen I bis XVI und der Diagramme zeigt, daß das Verhalten der Natrium- und Kalium-Palmitat- und Stearatlösungen in Gegenwart von meta- und para-Kresol ganz das gleiche ist wie das der gleichen Lösungen, die ortho-Kresol enthalten. Qualitativ ist die Kurvenform, welche die Veränderlichkeit der Leitfähigkeit als Funktion der hinzugefügten Kresolmenge darstellt, von der verwendeten Seife, ihrer Konzentration und der Kresolisomerie unabhängig. Der Gang der Kurve ist ganz der von uns vorausgesehene, als wir annahmen, daß das Hinzufügen von Kresol eine Erhöhung des Dispersionsgrades und gleichzeitig eine solche des Solvatationsgrades bewirkt.

Der Einfluß der Länge der Kohlenwasserstoffkette, des Seifenkations sowie der Kresolkonzentration auf die elektrische Leitfähigkeit der Seifenlösungen ist für meta- und para-Kresol derselbe wie für ortho-Kresol, und es lassen sich die gleichen Schlüsse daraus ziehen, so daß wir nicht nochmals darauf eingehen. Eine eingehende Diskussion findet sich in der zweiten Mitteilung (2).

Hinsichtlich des Einflusses der Kresolisomerie kann man aus der Gesamtheit der von uns erhaltenen Ergebnisse einige interessante Feststellungen machen:

Für alle untersuchten Seifen ist festzustellen, daß die Kurven als Funktion der Kresolisomerie zwar kleine, aber durchaus deutliche Unterschiede

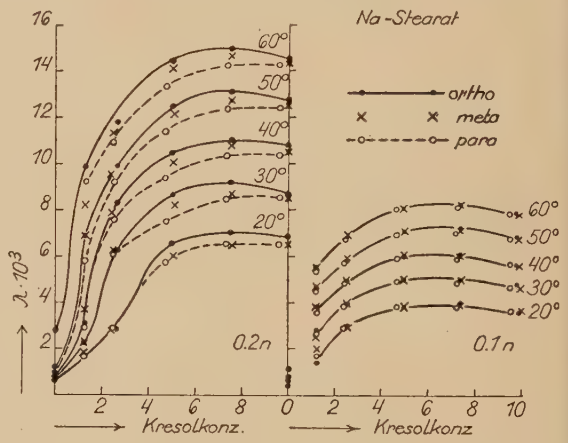


Fig. 1

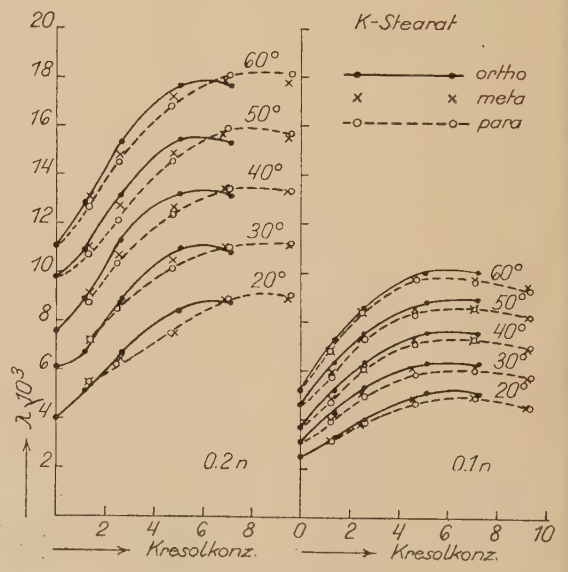


Fig. 2

aufweisen: Die Kurven für das ortho-Isomere liegen höher als die des meta-Isomeren, die tiefsten Kurven entsprechen dem para-Isomeren.

Wenn man die Veränderung der Leitfähigkeit für die beiden untersuchten Konzentrationen (0,2 und 0,1 n) vergleicht, so ergibt sich, daß die Unterschiede zwischen den drei Isomeren für die hohen Konzentrationen (0,2 n) stärker ausgeprägt sind. Z. B. beobachtet man für 0,1 n Natriumstearat kaum einen Unterschied zwischen den verschiedenen Isomeren (Fig. 5).

Dieses Verhalten läßt sich leicht erklären, wenn man das Solvatationsvermögen der verschiedenen Isomeren in Rechnung zieht: alle isomeren Kresole veranlassen eine Dispersion der Seife und dadurch eine Erhöhung der Leitfähigkeit, aber nach unseren Betrachtungen in der ersten Mitteilung (1) wird das Ausmaß dieser Erhöhung für das Isomere, das eine stärkere Solvatation hervorruft, schwächer sein. Nun haben Viskositätsmessungen ergeben, daß das para-Isomere die stärkste Seifensolvatation erzeugt, meta und ortho folgen. In den konzentrierten Lösungen macht sich der Einfluß der Solvatation fühlbarer, und folglich sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kresolen in diesen Lösungen stärker ausgeprägt.

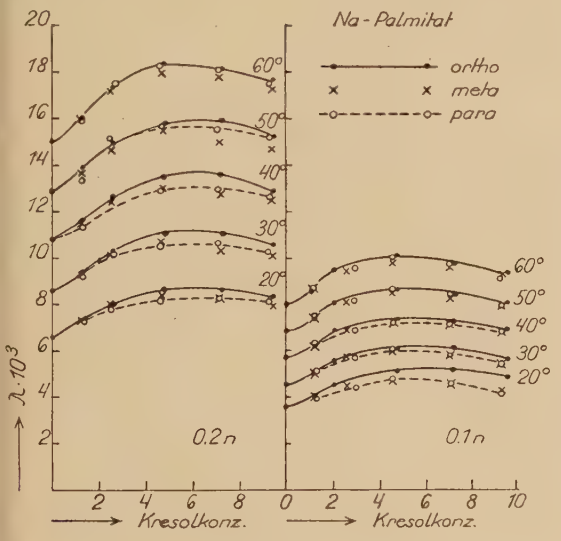


Fig. 3

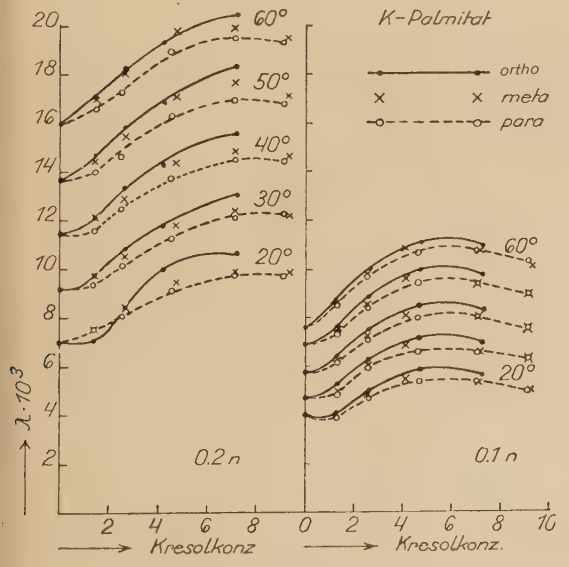


Fig. 4

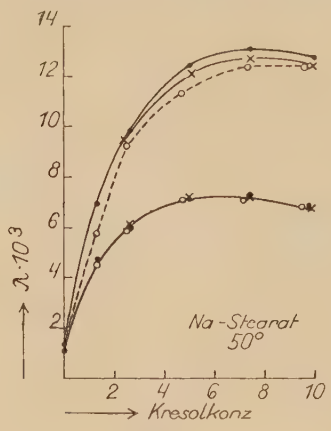


Fig. 5

Aber die interessantesten Tatsachen, die man aus der Leitfähigkeitsveränderung dieser Lösungen ableiten kann, betreffen den Einfluß der Viskosität. Um zwischen diesen beiden Eigenschaften einen Vergleich ziehen zu können, haben wir die Veränderung der Viskosität und die der Leitfähigkeit für dieselbe Seifenlösung (Natriumstearat 0,2 n) in Gegenwart der drei Isomeren bei 60° und 50° auf demselben Diagramm dargestellt. Die Zahlen für die Viskosität sind einer Mitteilung von E. Angelescu und V. Ciortan (7) entnommen.

Bei Prüfung der Fig. 6 (S. 360) zeigt sich, daß zwischen der Veränderlichkeit der Viskosität und der der Leitfähigkeit für die gleiche Seife in Gegenwart von Kresol ein augenfälliger Unterschied besteht. Die Viskositätsmaxima entsprechen einer ganz anderen und sehr viel schwächeren Kresolkonzentration als die Leitfähigkeitsmaxima.

Wie die Viskosität in Gegenwart kleiner Kresolmengen merklich ansteigt, so ist das auch bei der Leitfähigkeit der Fall, obgleich sie sich vermindern sollte; folglich ist das Viskositäts-

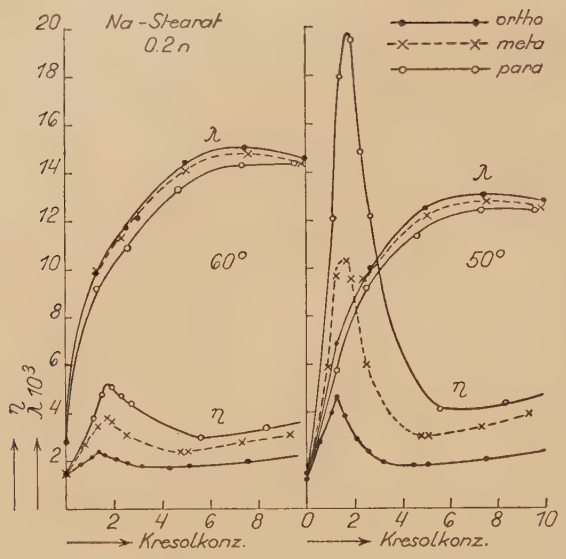


Fig. 6

maximum nicht an der Veränderlichkeit der Leitfähigkeit zu erkennen. Das Leitfähigkeitsmaximum, das sehr flach und wenig ausgeprägt ist, entspricht ungefähr dem Viskositätsminimum.

In Bezug auf den Einfluß der Kresolisomerie ist festzustellen, daß die durch die verschiedenen Kresolisomeren veranlaßten Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeiten sehr klein sind; während die Unterschiede ihrer Wirkung auf die Viskosität ungemein groß sind.

Diese Tatsachen zeigen das Fehlen einer wechselseitigen Beziehung zwischen den Teilchen, welche ein Ansteigen der Viskosität veranlassen, und denen, die am elektrischen Transport teilnehmen. Also ist die elektrische Leitfähigkeit keine Funktion der makroskopischen Viskosität der Lösung, aber eine Funktion der Wahrscheinlichkeit, mit der das Ion in einem gegebenen Augenblick eine freie Strecke von einer gewissen Länge vorfindet.

Wenn man die Hypothese von McBain und von W. Pauli annimmt, nach der die Seifenlösungen polydisperse Systeme sind, in denen es einerseits kleine hochgeladene Teilchen gibt, welche die Hauptrolle beim elektrischen Transport spielen, andererseits große neutrale oder sehr schwach geladene Teilchen, welche die Hauptrolle für die Viskosität spielen, kann man unsere Befunde folgendermaßen erklären:

Das einer Seifenlösung zugesetzte Kresol verteilt sich auf verschiedene kolloide Teilchen, die sich in Lösung befinden. Die kolloiden Mizellen, sowohl neutrale als auch geladene, werden durch das Kresol solvatisiert, aber diese Solvatation geht nach zwei verschiedenen Mechanismen vor sich. In der ersten Mitteilung dieser Reihe (1) und in der gemeinsam mit S. Szász (6) veröffentlichten haben wir schon die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß man für die lyophilen Kolloide zwei sehr verschiedene Seiten der Solvatation berücksichtigen muß: eine äußere Solvatation, bei welcher sich die dipolaren Moleküle der solvatisierenden Flüssigkeit um die Ionen gruppieren, indem sie sich in deren elektrischem Felde orientieren, und eine innere Solvatation, die man einer Quellung gleichsetzen kann, bei welcher die dipolaren Moleküle der solvatisierenden Flüssigkeit in das Innere der Teilchen eindringen und ein ergänzender Teil davon werden.

Wenn die Teilchen neutral oder sehr schwach geladen sind, so ist es die innere Solvatation (Quellung), welche die Hauptrolle spielt: das Kresol dringt in das Innere der Teilchen ein, indem es deren Volumen vergrößert und auf diese Weise eine auffallende Erhöhung der Viskosität hervorruft. Die Zusammensetzung dieser neutralen Teilchen kann durch das folgende Schema dargestellt werden:

$$(StMe)_y\,(Kresol)_z\,(H_2O)_p$$

und, falls in den Teilchen auch freie Fettsäure vorhanden ist, durch das Schema:

$$(StMe)_y\,(StH)_w\,(Kresol)_z\,(H_2O)_p.$$

Der Wert von z hängt von der Isomerie des Kresols ab, für das para-Kresol ist er groß, für das ortho-Kresol klein. Diese Teilchen sind es vor allem, welche die Viskosität der Lösung bestimmen.

Sind die Teilchen elektrisch geladen, so spielt die äußere Solvatation die Hauptrolle: der größte Teil des Kresols, der sich auf die Ionen verteilt, bleibt an deren Oberfläche; jedoch wird es auch in diesem Falle einen kleinen Kresolanteil geben, der in das Innere der kolloiden Ionen eindringt und dadurch ihre Beweglichkeit vermindert. Das para-Isomere wird immer am leichtesten in das Innere der Ionen eindringen. Die Folge wird sein, daß man zwar zwischen den Leitfähigkeiten der Seifenlösungen in Gegenwart der verschiedenen Isomeren einen Unterschied beobachten wird, aber dieser wird sehr gering sein.

Wenn man also die Hypothese von McBain und von W. Pauli und die beiden Arten der Solvatation in Rechnung zieht, kann man den großen Einfluß verstehen, welchen die Kresolisomerie auf die Viskosität, und den kleinen Einfluß, den sie auf die elektrische Leitfähigkeit der Seifenlösungen ausübt.

Zusammenfassung.

In Fortsetzung der früheren Versuche ist in dieser Mitteilung die elektrische Leitfähigkeit von Natrium- und Kaliumstearat- und Palmitatlösungen, 0,1 und 0,2 n, bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 60° in Gegenwart verschiedener Mengen von meta- und para-Kresol untersucht worden. Der Zweck war, die Richtigkeit einiger der in früheren Mitteilungen entwickelten Folgerungen über die wahrscheinlichen Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad und der Solvatation lyophiler Kolloide zu beweisen.

Aus den gesamten Ergebnissen leiten sich folgende Tatsachen ab:

1. Der Einfluß der Länge der Kohlenwasserstoffkette, der des Seifenkations und auch der Konzentration des hinzugefügten Kresols ist für meta- und para-Kresol derselbe wie für ortho-Kresol, und es lassen sich daraus dieselben Schlüsse ziehen. Man findet diese Tatsachen in der Zusammenfassung der zweiten Mitteilung dieser Reihe (2) aufgeführt.

2. Die Kresolisomerie drückt sich für die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen in den Abstufungen der erhaltenen Kurven aus: die Kurven für ortho-Kresol liegen höher als die für meta-Kresol, und die niedrigsten Kurven entsprechen dem para-Kresol. Diese Abstufung ist für die stärkeren Seifenkonzentrationen erheblicher.

Diese Tatsachen bewahrheiten eine der in der 1. Mitteilung dieser Reihe ausgesprochenen Voraussagen: alle Kresolisomere veranlassen eine Dispersion der Seife und dadurch eine Erhöhung der Leitfähigkeit, aber das Ausmaß dieser Erhöhung wird für das Isomere schwächer, das eine stärkere Solvatation hervorruft. Nun haben wir durch Viskositätsmessungen gezeigt, daß das para-Isomere die stärkste Solvatation verursacht, das meta- und ortho-Isomere folgen. In den konzentrierten Lösungen ist der Einfluß der Solvatation merkbarer.

3. Wenn man die Veränderlichkeit der Viskosität mit der der elektrischen Leitfähigkeit derselben Seifenlösung vergleicht, ergeben sich folgende Tatsachen:

a) Die Viskositätsmaxima und die der Leitfähigkeit entsprechen ganz verschiedenen Kresolkonzentrationen;

b) das Viskositätsmaximum macht sich in der Veränderlichkeit der Leitfähigkeit nicht bemerkbar, weil sich die elektrische Leitfähigkeit bei sehr starken Erhöhungen der Viskosität ebenfalls erhöht, anstatt sich zu vermindern;

c) der Einfluß der Kresolisomerie ist stark wirksam auf die Viskosität, dagegen schwach auf die Leitfähigkeit.

Alle diese Tatsachen zeigen, daß die Teilchen, welche die Erhöhung der Viskosität veranlassen, und die, welche am elektrischen Transport teilnehmen, nicht identisch miteinander sind. Man kann dieses Verhalten mit Hilfe der Hypothesen von McBain und von W. Pauli über die Konstitution der Seifenlösungen erklären wenn, man gleichzeitig zwei Arten der Solvatation berücksichtigt: Die äußere Solvatation mit der Orientierung der permanenten Dipole in den elektrischen Feldern der kolloiden Ionen und die innere Solvatation mit der Quellung der elektrisch neutralen oder sehr schwach geladenen kolloiden Teilchen.

Literatur.

1. E. Angelescu, Bull. Sect. sci. Acad. roumaine **22**, 251 (1940); Kolloid-Z. **92**, 94 (1940).
2. E. Angelescu und A. Woinarosky, Bull. Sect. sci. Acad. roumaine **22**, 261 (1940); Kolloid-Z. **92**, 99 (1940).
3. E. Angelescu, Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica pura y Aplicata, Madrid 1934, Tomo II; Atti del X Congresso Internazionale di Chimica, Roma 1938, II, 77.
4. E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **51**, 247, 336 (1930)
5. E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. **82**, 164, 304 (1938); **89**, 47 (1939).
6. E. Angelescu und S. Szász, Kolloid-Z. **90**, 302 (1940).
7. E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. **82**, 164 (1938).

Aus dem Laboratorium der Dai-Nippon Zelluloid K. K., Osaka (Japan).

Zur Chemie der Zelluloidbildung, V.[1])

Über die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids in Abhängigkeit von Nitrozellulose und Kampfer.

Ein Beispiel des Einflusses der Teilchengröße und Polarität einer Komponente auf die mechanischen Eigenschaften des Gels.

Von Motoi Wadano (Osaka, Japan). (Eingegangen am 29. August 1940)

I. Einleitung.

Obwohl über die mechanischen Eigenschaften des Kampfer-Nitrozellulose-Zelluloids und der plastischen Massen aus Zellulosederivaten zahlreiche Arbeiten existieren[2]), ist unsere Kenntnis über die Eigenschaften des Zelluloids in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Komponenten doch noch ungenügend. Wir haben deshalb dieses System eingehend untersucht, und zwar unter Verwendung von Nitrozellulose verschiedener Viskosität (Teilchengröße) und verschiedenen Stickstoffgehaltes (Polarität), wobei die Änderungen der Eigenschaften des Zelluloids (Gel) exakt verfolgt wurden. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse bestätigen eine Reihe praktischer Erfahrungen der Zelluloidindustrie.

II. Einfluß der Kampferzusätze und der Teilchengröße der Nitrozellulose.

Nitrozellulosen von gleichem Stickstoffgehalt und verschiedener Viskosität, deren Herstellungs- und Analysendaten Tabelle I bringt, wurden mit variierter Menge Kampfer zu Zelluloid verarbeitet.

Tabelle I. Nitrozellulose verschiedener Viskosität.

Nr.	Zusammensetzung der Mischsäure			Nitriertemperatur	Kochdauer	Stickstoffgehalt	Viskosität nach „A“		Viskosität n. „Herkules“
	H_2SO_4	HNO_3	H_2O	°C	Stdn.	Proz.	min	sec	sec
1	63,26	17,87	18,87	32	0	11,06	6	15	163
2	63,26	17,87	18,87	32	2	11,12	3	50	55
3	63,26	17,87	18,87	32	4	11,14	2	05	34
4	63,26	17,87	18,87	32	$5^3/_4$	11,15	1	10	$2^1/_5$
5	63,26	17,87	18,87	32	$9^1/_2$	10,89		23	$^1/_5$

Die Nitrozellulose von niedrigster Viskosität, Präparat 5, ließ sich mit Kampfer auf der Walze nicht zu einer teigartigen Masse zusammenkneten, sondern es bildeten sich nur kleine Stücke, so daß die Verarbeitung zum Zelluloid nach dem angewandten Walz- und Preßverfahren unmöglich war. Zelluloid mit einem Gehalt von mehr als 50 Proz. Kampfer ist brüchig, es läßt leicht Kampfer auskristallisieren und wird weiß und undurchsichtig. Die Ergebnisse der Prüfung der mechanischen Eigenschaften der gewonnenen Zelluloidproben sind in Tabelle II (Fig. 1, 2, 3) zusammengestellt.

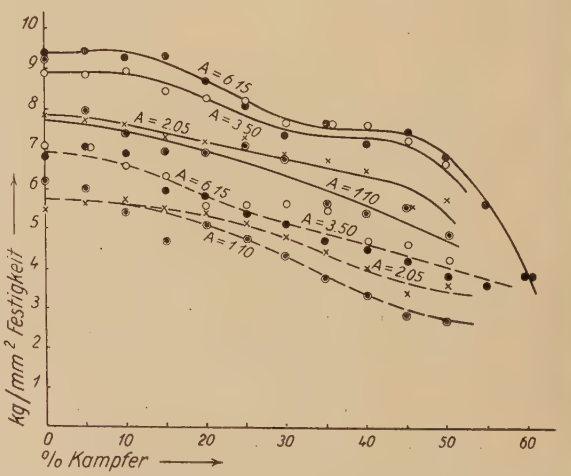


Fig. 1. Die Festigkeit des Zelluloids in Abhängigkeit vom Kampfergehalt. Die ausgezogenen Kurven geben die Festigkeit beim Zerreißpunkt, die gestrichelten die Festigkeit bei der Fließgrenze wieder.

[1]) IV. Mitteilung: K. Heß, C. Trogus und M. Wadano, Z. physik. Chem. Abt. B **30**, 232 (1935).

[2]) Atsuki, Memoir of Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University **15**, 281 (1924); P. Heymans und G. Calingeart, Ind. Engng. Chem. **16**, 939 (1924); H. Brandenburger und H. Mark, Kolloid-Z. **34**, 12 (1924); S. E. Sheppard und E. G. Cawer, J. physic. chem. **29**, 1244 (1925); S. E. Sheppard, E. G. Cawer und S. S. Sweet, Ind. Engng. Chem. **18**, 76 (1926); A. V. Blom, Kolloid-Z. **61**, 234 (1932); G. G. Jones und F. D. Miles, J. Soc. chem. Ind. **52**, 251 (1933); W. E. Gloov, Ind. Engng. chem. **27**, 1162 (1935); Shailer L. Bars und T. A. Kauppi, Ind. Engng. Chem. **29**, 678 (1937).

Tab. II. Die mechanischen Eigenschaften von Zelluloid aus Nitrozellulose verschiedener Viskosität.

1. Viskosität nach „A" = 6 min 15 sec.

Kampfer Proz.	Festigkeit Fließgrenze kg/qmm	Festigkeit Zerreißpunkt kg/qmm	Dehnung Elastische Proz.	Dehnung Plastische Proz.	Dehnung Gesamte Proz.	Elastizitätsmodul kg/qm
0	6,8	9,4	4,7	6,7	20,1	146
5	7,0	9,5	4,6	9,2	21,4	154
10	6,9	9,3	4,2	9,2	22,3	160
15	5,9	9,3	4,0	6,5	22,8	149
20	5,8	8,7	3,7	7,5	22,6	156
25	5,4	8,1	3,1	9,4	22,9	176
30	4,8	7,3	2,6	12,0	24,3	185
35	4,7	7,6	2,6	13,8	26,1	186
40	4,5	7,1	2,6	14,5	27,6	174
45	4,2	7,4	2,5	15,0	29,8	168
50	3,8	6,8	2,4	16,8	30,6	157
55	3,7	5,6	2,1	18,8	26,7	163
60	3,9	3,9	2,4	2,4	4,7	163
Präparat 2. Viskosität nach „A" = 3 min 50 sec.						
0	7,0	8,9	4,8	8,9	19,0	148
5	7,0	8,9	4,8	10,1	19,5	145
10	6,6	8,9	4,6	7,4	20,3	144
15	6,3	8,4	4,2	7,8	20,3	152
20	5,5	8,3	3,3	8,4	21,3	169
25	5,6	8,2	3,9	11,0	23,6	176
30	5,6	7,6	3,0	13,0	23,4	188
35	5,4	7,6	3,5	15,0	25,6	190
40	4,6	7,6	2,8	19,2	32,9	179
45	4,6	7,3	2,5	18,8	30,8	182
50	4,2	7,1	2,5	18,8	30,7	175

Präparat 3. Viskosität nach „A" = 2 min 5 sec.

Kampfer Proz.	Festigkeit Fließgrenze kg/qmm	Festigkeit Zerreißpunkt kg/qmm	Dehnung Elastische Proz.	Dehnung Plastische Proz.	Dehnung Gesamte Proz.	Elastizitätsmodul kg/qm	Knitterfestigkeit	Verhältnis der Querschnitte vor und nach dem Zerreißen (Proz.)
0	6,3	9,3	5,1	8,0	16,5	134	4,5	81,4
5	6,0	8,0	5,3	8,4	18,2	125	4,0	81,7
10	5,4	7,4	4,1	11,8	19,2	133	3,8	79,9
15	4,6	7,0	3,5	11,4	19,8	133	3,6	81,3
20	5,2	7,1	3,1	12,4	21,9	168	4,8	78,0
25	4,8	7,1	3,8	14,0	22,6	174	5,0	80,2
30	4,4	6,6	2,4	18,2	24,1	186	4,2	75,9
35	3,8	5,5	2,2	19,2	24,2	175	6,8	71,9
40	3,4	5,4	2,3	23,0	30,0	159	11,5	72,8
45	2,8	5,6	2,5	26,2	35,6	130	10,2	70,3
50	2,8	5,7	2,4	26,2	36,8	117	9,5	68,9

Präparat 4. Viskosität nach „A" = 1 min 10 sec.

Kampfer Proz.	Festigkeit Fließgrenze kg/qmm	Festigkeit Zerreißpunkt kg/qmm	Dehnung Elastische Proz.	Dehnung Plastische Proz.	Dehnung Gesamte Proz.	Elastizitätsmodul kg/qm
0	5,5	7,9	4,7	11,0	18,0	118
5	5,7	7,7	4,7	10,7	17,0	121
10	5,8	7,7	5,0	11,0	17,0	115
15	5,5	7,3	5,3	9,7	17,0	110
20	5,5	7,0	5,0	10,3	18,3	111
25	5,2	7,3	4,2	14,7	21,3	129
30	5,2	6,9	4,0	14,3	20,0	132
35	4,5	6,9	3,7	21,3	25,7	135
40	4,0	6,6	3,0	23,0	33,0	134
45	3,4	5,4	2,8	22,7	26,3	122
50	3,8	5,7	2,7	3,0	27,7	132

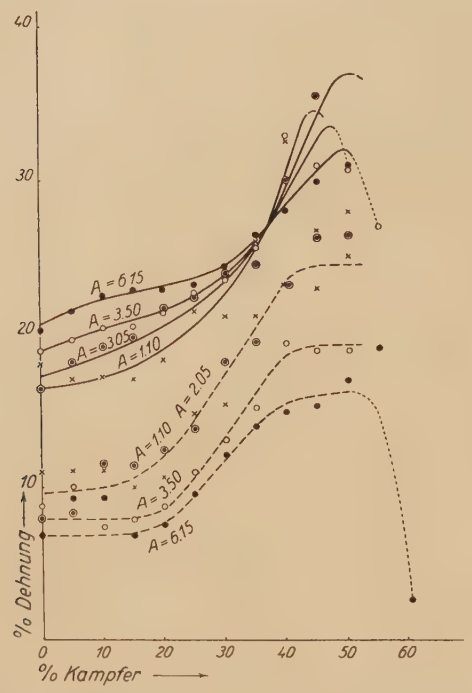


Fig. 2. Die Dehnung des Zelluloids in Abhängigkeit vom Kampfergehalt. Die ausgezogenen Kurven geben die Gesamtdehnung, die gestrichelten Kurven geben die plastische Dehnung wieder.

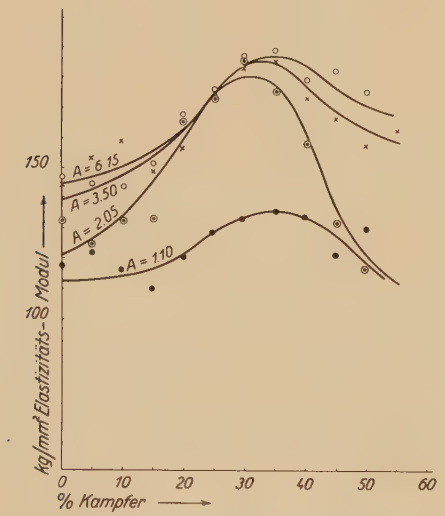


Fig. 3. Der Elastizitätsmodul des Zelluloids in Abhängigkeit vom Kampfergehalt.

Einfluß der Kampferzusätze.

Die Festigkeit des Zelluloids, sowohl bei der Fließgrenze wie auch beim Zerreißpunkt, nimmt mit zunehmendem Kampfergehalt ab, und zwar langsam bei 0—20 Proz. Kampfer, schneller bei 20—30 Proz., wieder langsam bei 30—45 Proz. und ganz plötzlich bei über 50 Proz., von wo ab die Nitrozellulose nicht mehr mit Kampfer eine homogene Verbindung eingeht. Die Gesamtdehnung nimmt mit dem Kampfergehalt zu, langsam bis 30 Proz. Kampfer, anschließend schneller, um plötzlich abzunehmen, wenn der Kampfergehalt 50 Proz. überschreitet. Auch die plastische Dehnung nimmt mit dem Kampfergehalt zu, unbedeutend bis zu 15—20 Proz. Kampfer, sehr auffallend zwischen 20—40 Proz. und wiederum wenig bis 50 Proz., wo ungefähr die Grenze für den homogenen Gelzustand liegt.

Der Elastizitätsmodul zeigt merkwürdigerweise ein auffallendes Maximum zwischen 30 bis 40 Proz. Kampfer.

Die festgestellte Tatsache, daß das Zelluloid in bezug auf seine Festigkeits- und Dehnungseigenschaften ein Umwandlungsgebiet zwischen 20—40 Proz. Kampfergehalt besitzt und daß sein Elastizitätsmodul ein ausgeprägtes Maximum zwischen 30—40 Proz. Kampfergehalt zeigt, weist darauf hin, daß es sich vor und nach dem Umwandlunggebiete um zwei verschiedene Produkte handelt, d. h. Teilchen, die aus Nitrozellulose bestehen im kampferarmen Bereiche und Teilchen, die aus Kampfer-Nitrozellulose bestehen, im kampferreichen, worauf in einer nachfolgenden Mitteilung noch näher eingegangen werden soll.

Einfluß der Teilchengröße.

Die Festigkeit des Zelluloids wird um so größer — d. h. das Zelluloid wird um so stärker —, je höher die Viskosität der angewandten Nitrozellulose ist. Auch die Gesamtdehnung wird um so größer, nicht aber die plastische Dehnung, die kleiner wird — d. h. das Zelluloid wird um so weniger plastisch —, eine je höhere Viskosität die Nitrozellulose zeigt. Der Elastizitätsmodul liegt um so höher, d. h. das Zelluloid wird um so härter, je höher die Viskosität der Nitrozellulose ist. Insofern die Größe der Teilchen in den Nitrozellulose-Lösungen, die durch die Viskosität charakterisiert wird, der Größe der Teilchen im Gelzustand entspricht, was anzunehmen ist, liegen die Beziehungen zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Größe der Teilchen im Gel vollkommen klar. Das Zelluloid aus großen Teilchen hat hohe Festigkeiten, einen großen Elastizitätsmodul und eine große Gesamtdehnung, jedoch eine kleinere plastische Dehnung als Zelluloid aus kleinen Teilchen. Diese Tatsache ist auch insofern verständlich, als größere Teilchen sehr stark aneinander haften und schwer aneinander vorbeigleiten.

III. Einfluß der Polarität der Nitrozellulose.

Es wurden Nitrozellulosen gleicher Viskosität, aber von verschiedenem Stickstoffgehalt, nach den in Tabelle III gebrachten Angaben hergestellt, wie oben erwähnt, zum Zelluloid verarbeitet und die mechanischen Eigenschaften der gewonnenen Produkte geprüft, vgl. Tab. IV (Fig. 4, 5, 6).

Tabelle III. Nitrozellulose von verschiedenem Stickstoffgehalt.

Nr.	Zusammensetzung der Mischsäure			Nitriertemperatur	Kochdauer	Stickstoffgehalt	Viskosität nach „A“		Viskosität n. „Herkules“
	H_2SO_4	HNO_3	H_2O	°C	Stdn.	Proz.	min	sec	sec
6	56,58	19,19	23,52	26,7	0	10,04	3	3	löst sich nicht vollk.
7	63,26	17,87	18,87	31,9	3	11,19	3	1	20,0
8	63,22	18,91	17,87	42,0	0	11,88	3	8	23,2

Tabelle IV.

Die mechanischen Eigenschaften von Zelluloid aus Nitrozellulose von verschiedenem Stickstoffgehalt.

Kampfer	Festigkeit		Dehnung			Elastizitätsmodul
	Fließgrenze	Zerreißpunkt	Elastische	Plastische	Gesamte	
Proz.	kg/qmm	kg/qmm	Proz.	Proz.	Proz.	kg/qm
			Präparat 6. N = 10,04 Proz.			
0	6,3	8,5	5,0	8,0	20,2	127
5	5,7	8,6	4,7	6,0	20,2	125
10	5,4	7,2	4,7	8,4	19,3	115
15	5,3	6,7	4,6	8,8	20,0	123
20	5,0	6,8	3,6	8,6	19,2	140
25	5,4	7,0	3,7	12,8	20,7	146
30	4,8	6,7	2,9	14,8	25,0	161
35	3,9	5,8	2,5	16,0	28,6	154
40	3,6	5,6	2,4	21,0	29,8	150
45	3,2	5,5	2,5	21,8	38,7	131
50	2,8	5,3	2,3	23,0	41,0	127
			Präparat 7. N = 11,19 Proz.			
0	7,3	8,9	4,8	14,6	19,3	153
5	6,2	8,3	3,7	8,6	18,6	169
10	6,3	8,9	3,8	9,8	20,0	166
15	6,1	8,0	3,8	11,2	21,8	161
20	5,8	7,4	3,4	12,2	21,2	174
25	5,9	7,9	2,8	12,2	22,5	206
30	5,1	7,4	2,4	15,0	25,2	214
35	4,2	6,8	2,0	17,6	25,9	209
40	3,3	6,0	2,0	20,4	29,6	171
45	2,8	5,0	2,1	26,0	36,4	134
50	2,6	5,2	2,1	26,4	38,6	124
			Präparat 8. N = 11,88 Proz.			
0	5,5	7,2	3,6	12,6	22,2	156
5	5,0	6,6	3,3	11,6	20,4	152
10	5,2	7,3	3,5	23,4	23,4	150
15	4,4	7,1	2,8	10,6	23,2	166
20	4,5	7,7	2,9	10,2	23,8	157
25	4,7	7,4	2,5	12,2	23,9	188
30	4,9	7,7	2,5	14,0	26,2	194
35	4,6	7,1	2,5	16,4	27,5	182
40	3,9	6,5	2,1	18,2	29,9	187
45	3,4	6,2	2,0	20,6	34,8	172
50	3,2	6,2	1,8	22,2	37,5	182

Der Einfluß des Kampfergehaltes auf die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids bleibt im Grunde derselbe wie im vorhergehenden Falle. Sein Wirkungsgrad wird jedoch bei einem vom Stickstoffgehalt der Nitrozellulose von 11 Proz. N abweichenden Wert immer schwächer, und zwar

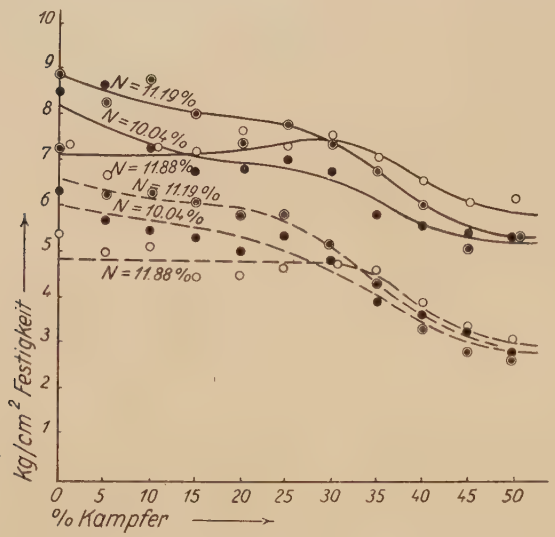


Fig. 4. Die Festigkeit des Zelluloids in Abhängigkeit vom Kampfergehalt. Die ausgezogenen Kurven geben die Festigkeit beim Zerreißpunkt, die gestrichelten die Festigkeit bei der Fließgrenze wieder.

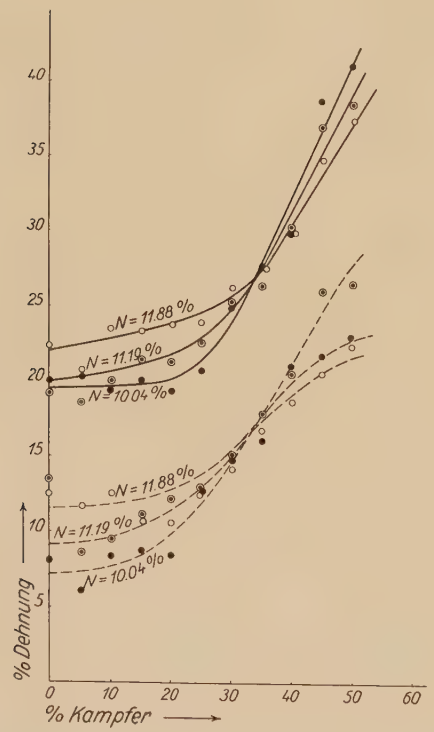


Fig. 5. Die Dehnung des Zelluloids in Abhängigkeit vom Kampfergehalt. Die ausgezogenen Kurven geben die Gesamtdehnung, die gestrichelten Kurven geben die plastische Dehnung wieder.

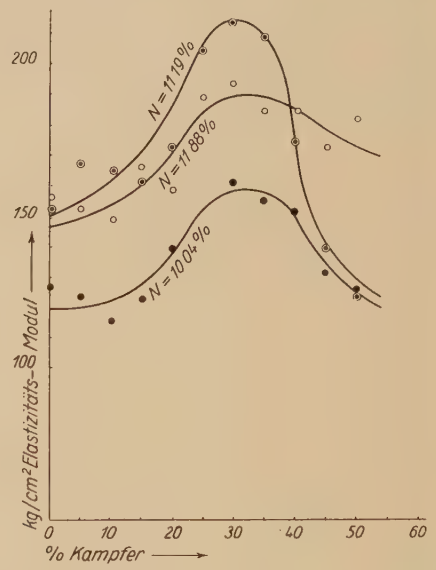


Fig. 6. Der Elastizitätsmodul des Zelluloids in Abhängigkeit vom Kampfergehalt.

tritt der Unterschied mit zunehmendem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose deutlicher hervor als mit abnehmendem Stickstoffgehalt.

Wie aus Fig. 4 ersichtlich, fällt die Festigkeit, sowohl bei der Fließgrenze wie auch beim Zerreißpunkt in der Reihenfolge von 11 Proz. N, 10 Proz. N und 12 Proz. N, bis ungefähr zu einem Gehalt von 30 Proz. Kampfer ab und in der Reihenfolge von 12 Proz. N, 11 Proz. N und 10 Proz. N von einem Gehalt von 30 Proz. Kampfer und mehr.

Die Gesamtdehnung und die plastische Dehnung nimmt, wie Fig. 5 zeigt, mit abnehmendem Stickstoffgehalt auch bis zu einem Gehalt von etwa 30 Proz. Kampfer ab. Bei diesem Produkt schneiden sich die Kurven und die Reihenfolge ändert sich, indem Produkte mit mittlerem N-Gehalt höhere Werte geben.

Der Elastizitätsmodul zeigt bei einem mittleren Stickstoffgehalt das größte und auffallendste Maximum.

In vorliegendem Falle läßt sich aus der Viskosität der Nitrozellulose-Lösungen die Größe der Teilchen im Gel nicht einfach abschätzen, weil die Teilchen in der Lösung wegen ihrer verschiedenen Polarität (Stickstoffgehalt) verschieden stark solvatisiert sein dürften. Es ist auch auf Grund der Herstellungsbedingungen der Zelluloidproben (Tabelle III) zu erwarten, daß die Nitrozellulose von 11 Proz. N die größten Teilchen haben muß und am wenigsten solvatisiert ist, obwohl die drei Nitrozellulosen die gleiche Viskosität zeigen.

Wenn man diese Verschiedenheit der Teilchengröße in Betracht zieht, läßt sich der reine Einfluß des Stickstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids wie folgt erklären.

Die Festigkeiten zeigen keinen großen Unterschied im kampferarmen Gebiete, aber sie werden mit abweichendem Stickstoffgehalt von 11 Proz. N im kampferreichen Gebiet größer, weil die Abnahme der Festigkeit durch Kampferzusatz bei einem von 11 Proz. N abweichenden Stickstoffgehalt geringer wird.

Die Gesamtdehnung und die plastische Dehnung vermehren sich mit zunehmendem Stickstoffgehalt im kampferarmen Gebiete. Sie werden im kampferreichen Gebiete am größten für die Nitrozellulose von mittlerem Stickstoffgehalt, da die Zunahme der Dehnung durch Kampferzusatz für die Nitrozellulose von mittlerem Stickstoffgehalt am größten ist. Das Maximum des Elastizitätsmoduls ist am größten und ausgeprägtesten für den Fall eines mittleren Stickstoffgehaltes.

Zusammenfassend ergibt sich, daß der Einfluß des Kampfers auf die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids desto geringer wird, je mehr der Stickstoffgehalt der Nitrozellulose vom mittleren Werte (11 Proz. N) abweicht, d. h. die Nitrozellulose mit 11 Proz. N ist gegen Kampfer am empfindlichsten.

IV. Die Eigenschaften der Mischungen verschiedener Nitrozellulosen.

Es wurde eine Mischung aus 30 Proz. hochviskoser und 70 Proz. niedrigviskoser Nitrozellulose hergestellt und die Eigenschaften des daraus gewonnenen Zelluloids mit den Eigenschaften des aus gleichviskoser und gleichmäßiger Nitrozellulose erhaltenen Zelluloids verglichen.

Tabelle V. Nitrozellulose von verschiedener Viskosität.

Nr.	Art der Produkte	Stickstoffgehalt Proz.	Viskosität nach „A“ min	sec	Viskosität nach „Herkules“ sec
9	hochviskos	11,06	7	1	200
10	niederviskos	11,24	1	3	3
11	gemischt aus hochviskos und niedrigviskos.	11,13	4	0	63
2	gleiche Viskosität wie Gemisch	11,12	3	50	55

Tabelle VI. Die mechanischen Eigenschaften von Zelluloid aus der gemischten Nitrozellulose.

Kampfer Proz.	Festigkeit Fließgrenze kg/qmm	Zerreißpunkt kg/qmm	Dehnung Elastische Proz.	Plastische Proz.	Gesamte Proz.	Elastizitätsmodul kg/qm
0	7,2	8,8	3,7	7,0	19,1	190
5	6,4	8,2	3,8	7,0	19,6	185
10	5,7	8,2	3,0	7,2	20,2	188
15	5,3	7,2	2,9	8,6	18,2	184
20	5,4	7,9	2,9	7,6	19,6	178
25	4,9	7,2	2,5	11,6	21,0	197
30	5,0	7,2	2,2	13,6	24,0	220
35	4,3	6,6	2,1	17,0	25,1	211
40	4,1	6,6	1,6	17,2	27,6	221
45	3,5	5,8	2,0	16,8	28,0	197
50	3,3	6,0	1,9	19,6	32,6	181
55	3,4	6,3	2,0	19,0	34,1	171

Wie die Angaben der Tabellen V, VI und der Fig. 7, 8 und 9 zeigen, liegen die Eigenschaften des aus einer Mischung verschiedener Nitrozellulosen hergestellten Zelluloids in der Mitte derjenigen Präparate, die aus einer einzelnen Komponente hergestellt wurden. Die Festigkeit und die Dehnung des aus den gemischten Nitrozellulosen hergestellten Zelluloids sind kleiner als beim Zelluloid, das aus einheitlichen Nitrozellulosen hergestellt wurde. Nur der Elastizitätsmodul ist am größten beim Zelluloid aus den gemischten Nitrozellulosen.

Bei dem vorliegenden Mischungsverhältnis ließen sich keine besonderen Erscheinungen, wie man sie bei Mischungen erwarten könnte, beobachten.

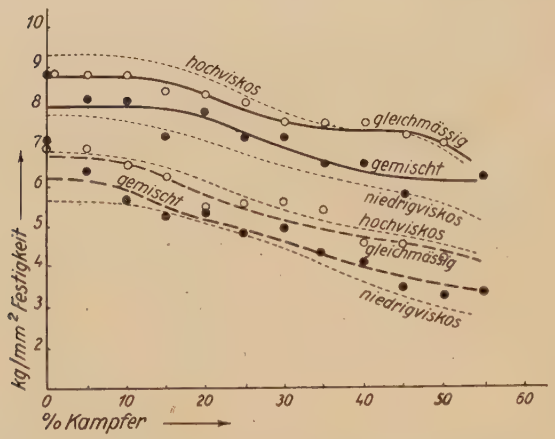


Fig. 7. Die Festigkeit des Zelluloids in Abhängigkeit vom Kampfergehalt. Die 4 oberen Kurvenscharen geben die Festigkeit beim Zerreißpunkte, die 4 unteren die Festigkeit bei der Fließgrenze wieder.

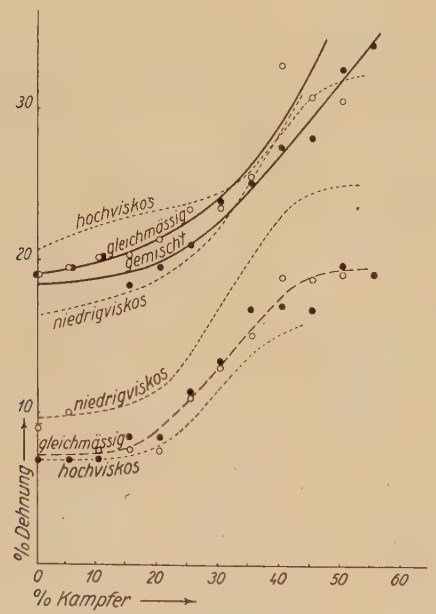


Fig. 8. Die Dehnung des Zelluloids in Abhängigkeit vom Kampfergehalt. Die obere Kurvenschar gibt die Gesamtdehnung, die untere Kurvenschar die plastische Dehnung wieder.

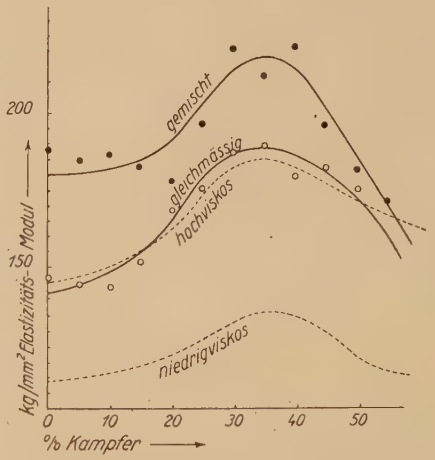


Fig. 9. Der Elastizitätsmodul des Zelluloids in Abhängigkeit vom Kampfergehalt.

V. Einfluß der Temperatur.

Zur Durchführung der Temperaturversuche wurde der Teil des Schopper'schen Apparates, bei welchem der Probestreifen des Zelluloids eingespannt wird, in einen Glaszylinder gestellt, durch den warmes Wasser aus einem Thermostaten von konstanter Temperatur zirkulierte. Die erhaltenen Versuchsdaten bringt Tabelle VII und Fig. 10. Wie ersichtlich, nimmt die Festigkeit proportional mit steigender Temperatur ab, dagegen nimmt die Dehnung nur anfangs proportional mit der Temperatur zu, um dann von 80° C ab ganz plötzlich stark anzusteigen. Hier beginnt ein Gebiet, wo das Zelluloid vollkommen plastisch wird.

VI. Experimentelles.

Alle Zelluloidproben wurden fabrikationsmäßig hergestellt. Die Papiere aus Baumwollelumpen wurden nitriert, stabilisiert und gegebenenfalls im Druckkessel unter Druck gekocht, um die Viskosität zu erniedrigen. Die alkoholfeuchte Nitrozellulose, die ungefähr 30 Proz. Alkohol enthält, wurde mittels der Alkoholisierungspresse aus der wasserfeuchten Nitrozellulose erhalten.

Die Bestimmung des Stickstoffs wurde mit dem Lungée'schen Nitrometer ausgeführt.

Tabelle VII. Die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur	aus Nitrozellulose		aus Nitrozellulose und Kampfer	
	Zerreißfestigkeit	Gesamtdehnung	Zerreißfestigkeit	Gesamtdehnung
° C	kg/qmm	Proz.	kg/qmm	Proz.
20	9,80	15,3	9,38	18,0
40	9,24	23,0	7,98	27,4
60	6,10	26,2	5,20	35,0
80	4,24	47,0	3,56	58,0
95	2,20	185,0	0,84	200,0

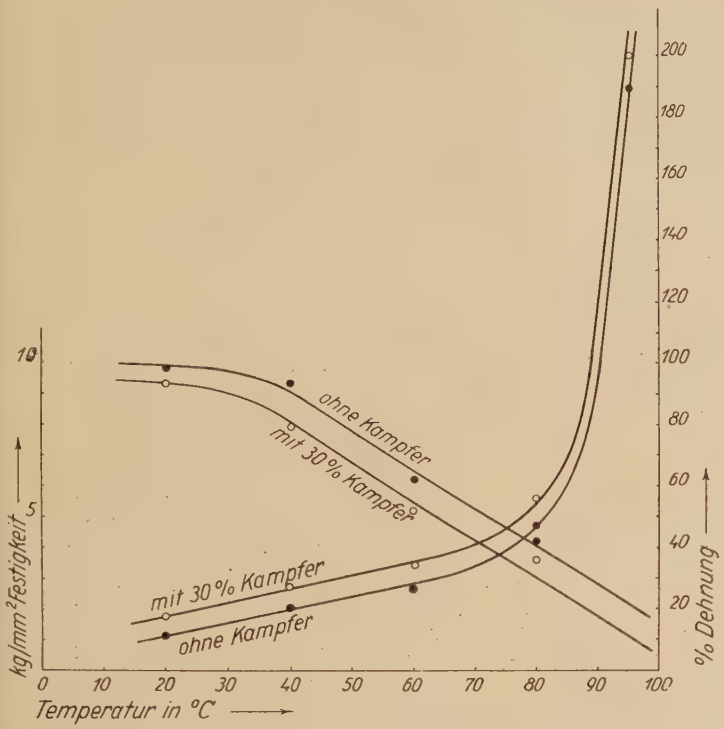


Fig. 10. Festigkeit und Dehnung des Zelluloids in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die „Hercules-Viskosität" wurde nach der Vorschrift von Hercules Powder Co. in 12,2 gewichtsproz. Lösung gemessen. Mit „A"-Viskosität wird die Fallzeit in Sekunden bei Verwendung einer 50 gewichtsproz. Kampfer-Alkohol-Lösung, die 1 Vol-Proz. Nitrozellulose enthält, bezeichnet, die mit Hilfe eines Ostwald-Viskosimeters von bestimmten Dimensionen erhalten wird. Zur Zelluloidherstellung wurde eine bestimmte Menge von im Lösungsmittel gelöstem Kampfer der alkoholfeuchten Nitrozellulose zugesetzt und die Masse durchgeknetet, gewalzt, gepreßt und zu einer Platte von 0,2—0,3 mm Dicke gehobelt, eine Arbeitsweise, wie sie in der Zelluloidindustrie üblich ist. Als Kampfer wurde Japan B. B. Kampfer verwendet und als Lösungsmittel im allgemeinen Alkohol. Bei kleinen Mengen Kampfer wurde jedoch, um die Homogenisierung der Nitrozellulose zu vervollkommnen, eine geringe Menge Azeton oder Butylazetat zugesetzt. Die Zelluloidplatten wurden erst bei 40° C, darauf bei 60° C während längerer Zeit getrocknet, um sie von letzten Spuren Lösungsmittel zu befreien, und schließlich auf beiden Seiten mit der Polierpresse poliert. Von den solcherart hergestellten Zelluloidfilmen wurden nur die gleichmäßig dicken und isotropen Stellen zur Prüfung ausgewählt.

Die Festigkeit und die Dehnung der Probestücke wurde mit Hilfe des Schopper'schen autographischen Festigkeits-Dehnungsapparates mit Wasser-Druck-Abtrieb gemessen. Die Spannlänge betrug 100 mm bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 1,0 bis 1,5 kg/sec. Aus einer Zahl von mehr als 20 Messungen einer gleichzusammengesetzten Probe wurden jeweils nur fünf übereinstimmende Werte ausgewählt und deren Mittelwert zur Berechnung von Festigkeit und Dehnung benutzt. Die Fließgrenze, die elastische Dehnung und der Elastizitätsmodul wurden aus der Belastungs-Dehnungskurve berechnet. Für die Berechnung der Festigkeit bei der Fließgrenze wurden die notwendigen Querschnitte vor dem Zerreißen und für die Festigkeit bei dem Zerreißpunkte solche nach dem Zerreißen ausgeführt und vermessen. Als plastische Dehnung wird wie üblich der Teil der Dehnung bezeichnet, wo die Dehnungskurve parallel zur Dehnungsachse verläuft. Die Knitterfestigkeit wurde mit Hilfe des Knitterfestigkeitsapparates von Schopper gemessen.

VII. Zusammenfassung.

1. Es bestehen im Zelluloid zwei Arten von Teilchen. Die eine Art der Teilchen existiert nur im kampferarmen Bereich und besteht in der Hauptsache nur aus Nitrozellulose. Die zweite Art existiert nur im kampferreichen Bereich und besteht wahrscheinlich aus einem Kampfer-Nitrozellulose-Komplex.

2. Das Zelluloid aus der hochviskosen Nitrozellulose, d. h. mit größerer Teilchengröße, zeigt größere Festigkeiten, einen größeren Elastizitätsmodul und eine größere Gesamtdehnung, aber eine kleinere plastische Dehnung als das Zelluloid aus der niedrigviskosen Nitrozellulose, d. h. mit kleiner Teilchengröße.

3. Beim Zelluloid aus mittelnitrierter Nitrozellulose ist die Wirkung des Kampfers auf die Änderung der mechanischen Eigenschaften am stärksten ausgeprägt. Die Wirkung des Kampfers wird bei einem von 11 Proz. N abweichenden Wert immer schwächer.

4. Die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids, das aus einer Mischung von 30 Proz. hoch- und 70 Proz. niedrig-viskoser Nitrozellulose besteht, waren mit Ausnahme des Elastizitätsmoduls immer schlechter als die Eigenschaften des aus gleichmäßiger und gleichviskoser Nitrozellulose hergestellten Zelluloids.

5. Das Zelluloid wird in Wasser von 80° C aufwärts vollkommen plastisch.

* * *

Herrn Dr. habil. M. Ulmann (Berlin-Dahlem) möchte ich an dieser Stelle für freundliche Ratschläge herzlichst danken.

Referate.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

David, E.-Hamburg, Physikal. Staatsinst., **Deutung der Anomalien der optischen Konstanten dünner Metallschichten.** (Z. Physik **114**, 389, 1939.)

Dünne Goldschichten („Wägungsdicke" unter 5 mμ), die durch Kathodenzerstäubung im Hochvakuum auf Unterlagen angebracht sind, bilden keine geschlossene Schicht, sondern voneinander getrennte Körner (Kristallite). Das geht hervor aus der Nichtleitfähigkeit und der Lichtstreuung. Ferner ist aus Molekularstrahlversuchen bekannt, daß einzelne Atome beim Auftreffen erst beträchtliche Strecken gleiten und sich dann vorzugsweise an bereits gebildete Kristallite anlagern. Auch mikroskopische Untersuchungen deuten darauf hin. Försterling, der dieses auch schon annahm, kam mit dem Quantitativen nicht durch, weil er in seiner Körnertheorie mit Kügelchen rechnete.

Aus der Wellenlängenabhängigkeit der optischen Konstanten dieser dünnen Goldschichten ist zu entnehmen, daß die Anomalien bedingt sind durch Oszillatoren, deren Eigenfrequenzen kontinuierlich über das ultrarote und sichtbare Gebiet verteilt sind. Diese Eigenschwingungen werden gedeutet als elektrische Dipolschwingungen der einzelnen Körner, die im Inneren die optischen Konstanten des massiven Metalls beibehalten. Jedenfalls sind dort keine wesentlichen Änderungen eingetreten.

[Zu dieser Körnertheorie führen auch die Elektronenbeugungsversuche von L. H. Germer, Bull. Amer. physic. Soc. **13**, Nr. 7, 21, 1939.] R. E. Lg.

David, E.-Hamburg, **Lichtstreuung an dünnen Metallschichten.** (Z. Physik **115**, 514, 1940.)

Beim Lichtdurchgang durch eine dünne Metallschicht influenziert das elektrische Feld der Lichtwelle in den einzelnen Körnern elektrische Dipolmomente. Deren Größe ist proportional dem Kornvolumen. Da die ebenda **114**, 389 behandelten optischen Konstanten durch Summation über die Dipolmomente entstehen, was genau der Summation über die Volumina der Körner bei der Wägung der Schicht entspricht, ist aus diesen Konstanten nichts über die Einzelvolumina zu entnehmen. Dagegen ergibt sich die Streulichtintensität durch Summation über die Quadrate der Dipolmomente, so daß aus ihr das mittlere Volumen der einzelnen Körner zu errechnen ist. Bei zwei Goldschichten der Wägedicke 3 mμ ergeben sich mittlere Kornvolumina von etwa 1000 mμ^3. Dieses relativ zur Wägedicke groß erscheinende Volumen wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß z. B. bereits Lineardimensionen 4:10:25 mμ, wie sie nach den aus den optischen Konstanten ermittelten Formverhältnissen durchaus in Betracht kommen, das geforderte Volumen ergeben. R. E. Lg.

Sommer, A.-Hamburg, **Optische Konstanten dünner Goldschichten aus Intensitäts- und Polarisationsmessungen.** (Dissertation, Hamburg 1940. 25 S.)

Anschluß an die Untersuchungen von E. David.

Eine Goldschicht, die nach der Wägung 3 mμ Dicke haben sollte, zeigte wegen der unhomogenen Verteilung bei der Polarisationsmessung 8 mμ an. Die einem Quarzglas zugewandte Seite hat eine andere Oberflächenbeschaffenheit wie die abgewandte Seite, weil sich auf letzterer die Erhöhungen und Vertiefungen der Quarzglasoberfläche nicht wiederholen. Bisher war jedoch nur die Verschiedenheit der Brechungsexponenten in den angrenzenden Medien in Rechnung gesetzt worden. R. E. Lg.

Smith, A. E., und O. Beeck, **Herstellung und Struktur von orientierten Metallschichten.** (Bull. Amer. physic. Soc. **13**, 17, 1939.)

3000 Atome dicke, aus Dampf kondensierte Ni-Schichten sind schon vollständig zur Glasunterlage orientiert, wenn sie in N_2- oder Ar-Atmosphäre von 1 mm Hg entstanden waren. Bei dieser Dicke sind die im Hochvakuum entstandenen noch unorientiert. — Während Ni parallel zur (110)-Ebene orientiert ist, richtet sich Fe nach der (111)-Ebene. R. E. Lg.

Beeck, O., A. Wheeler und A. E. Smith, **Katalytische Aktivität und Kristallorientierung metallischer Schichten.** (Bull. Amer. physic. Soc. **13**, 17, 1939.)

Auf Glas aus Ni-Dampf im Hochvakuum kondensierte, sehr dünne Ni-Schichten erweisen sich bei der Elektronenbeugung als nur wenig parallel zur Unterlage orientiert. Steigt die Dicke auf 10000 Atome, so nimmt die Orientierung und damit auch die anfänglich sehr geringe katalytische Aktivität zu. Waren Gase bei der Schichtbildung zugegen, so sinkt die elektrische Leitfähigkeit auf ein Viertel. Die katalytische Aktivität der letzteren ist aber mehr als doppelt so groß wie die der im Hochvakuum erhaltenen dünnen unorientierten Schichten. Die Gase scheinen größere Abstände der Ni-Atome zu bedingen, wodurch das Innere des Films zugänglich wird. R. E. Lg.

Was, D. A.-Utrecht, Inst. f. physik. Chem., **Beziehung zwischen der wahren Struktur dünner Goldschichten und der durch Elektronenbeugung festgestellten Struktur.** (Physica **6**, 390, 1939.)

Bei einer gewissen Dicke der im Hochvakuum auf einen Nitrozellulosefilm gebrachten Goldschicht wird die anfänglich geschlossene amorphe Schicht in

eine schlechter leitende kristalline übergeführt, wenn man Elektronenstrahlen darauf wirken läßt. [Es ist darauf zu achten, daß hier ursprünglich ein amorpher Zustand der dünnen Goldschicht angenommen wird, während E. David (Z. Physik **114**, 309, 1939) die Körnchen als Kristallite bezeichnet. Jedenfalls werden letztere durch die Elektronenbehandlung vergrößert und ihr Abstand erweitert. — Vgl. aber auch O. Beeck. Ref.] R. E. Lg.

Lowell, A. C. B., **Die Elektrizitätsleitung dünner Metallschichten. III.** (Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **166**, 270, 1938.)

Es war vermutet worden, daß die verminderte Leitfähigkeit sehr dünner, durch Kondensation gewonnener Alkalischichten bedingt sei durch die Stöße der Leitungselektronen an den Schichtgrenzen, wodurch ihre freie Weglänge vermindert wird. Verdickung der Schicht hätte dann die Leitfähigkeit der des kompakten Metalls nahebringen sollen. Eine um nur 4 Proz. niedrigere Leitfähigkeit wurde tatsächlich bei Cs erreicht, wenn die Schichtdicke 1 μ betrug. Da bei dieser Schichtdicke die Leitfähigkeit von K und Rb noch erheblich unter der normalen bleibt, wird angenommen, daß im kondensierten Metall störende Spannungen innerhalb der Schicht vorhanden sind. Durch Temperung können diese teilweise beseitigt werden. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Sakurada, I.-Kioto, Techn. chem. Univ.-Inst., **Dielektrische Untersuchungen an Lösungen von Fadenmolekülen.** (Z. physik. Chem. Abt. B **43**, 245, 1939.)

Untersuchungen an Lösungen von Mono- und Polychloropren, Mono- und Polyvinylazetat in Benzol lassen sich nur dadurch deuten, daß diese Fadenmoleküle in der Lösung nicht starr gestreckt, sondern sehr weich und leicht biegbar sind. [Mehrere Forscher, zuerst W. Haller, haben im Anschluß z. B. an Untersuchungen über die Strömungsdoppelbrechung das gleiche angenommen. Ref.] R. E. Lg.

Lepeschkin, W. W., **Maximaler hydrostatischer Druck im Osmometer bei Verwendung trockner Kollodiummembranen.** (Z. physik. Chem. Abt. A **186**, 180, 1940.)

Die von der Theorie abweichenden osmotischen Werte von Zuckerlösungen werden zu deuten versucht durch eine geringe Permeabilität dieser Membran für Zucker und durch eine Verminderung der Permeabilität für Wasser durch den Zucker. R. E. Lg.

Culbertson, J. L., und A. Dunbar-Washington, **Dichten feiner Pulver.** (J. Amer. chem. Soc. **59** 306, 1937.)

Verff. berichten über Messungen der scheinbaren Dichten von Silikagel und Aktivkohle in Wasser, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Meßmethode: Gewichtsbestimmung der trockenen Probe, der Flüssigkeit, der Probe plus Flüssigkeit, alles sorgfältig entgast. Während sich für Silikagel in Wasser die größte und in Petroläther die kleinste scheinbare Dichte ergibt, zeigt sich für Aktivkohle das umgekehrte. Hypothetische Deutungsmöglichkeiten: Verschiedene Eindringtiefe der Flüssigkeit in die Poren der festen Teilchen infolge verschiedener Oberflächenenergien; verschieden hohe Kompression der Flüssigkeiten an der Grenzschicht fest—flüssig. H. Schfr.

Culbertson, J. L., und M. K. Weber-Washington, **Dichten feiner Pulver II.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 2695, 1938.)

Die Weiterführung der früheren Arbeit (s. vorang. Ref.) und Ausdehnung auf andere Stoffe erbringt folgende Gesetzmäßigkeit: Polare Flüssigkeiten ergeben für Silikagel hohe scheinbare Dichten, nicht polare kleine. Stärker kompressible Flüssigkeiten ergeben für Aktivkohle höhere Dichtewerte. Polare und stark kompressible Flüssigkeiten ergeben für beide Substanzen hohe Dichten. H. Schfr.

Krishnan, R. S.-Cambridge, Engl., **Einfluß der Sekundärstreuung auf Depolarisationsmessungen.** (Prod. Indian Acad. Sci. **9**, 303, 1939.)

Form und Größe der Teilchen in kolloiden Lösungen lassen sich durch Intensitäts- und Polarisationsmessungen des Streulichtes bei eingestrahltem u) unpolarisiertem, v) in und h) senkrecht zur Beobachtungsrichtung polarisiertem Licht ($\varrho u, \varrho v, \varrho h$) ermitteln. Bei solchen Messungen stört, namentlich bei stark streuenden Medien, die Sekundär- (bzw. Mehrfach-) Streuung. Verf. zeigt am Beispiel von Messungen an verdünnter Milch, daß dieser Effekt sich ausschalten läßt durch Verwendung eines ganz eng begrenzten („nadel"förmigen) primären Lichtbündels. H. Schfr.

Maier, W.-Halle, **Die Feldstärkeabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des p-Azoxyanisols.** (Ann. Physik (V) **33**, 210, 1938.)

Die anisotropen Flüssigkeiten zeigen eine starke Beeinflussung ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften durch magnetische und elektrische Felder, z. B. zeigt das p-Azoxyanisol eine Abnahme der DK bei Einwirkung eines parallel zum DK-Meßfeld verlaufenden Magnetfeldes. Die Größenordnung des Effektes deutet dabei darauf hin, daß in den anisotropen Flüssigkeiten die Moleküle zu Gruppen mit parallel gerichteten Achsen vereinigt sind (Schwärme, Schwarmachsen). Messungen dieses magnetischen und elektrischen Verhaltens werden durch zwei Einflüsse gestört: 1. Es treten bei niederfrequenten und konstanten Feldern Strömungen auf, die zusätzliche richtende Kräfte auf die Schwarmachsen ausüben; 2. die Kondensatorplatten des Meßfeldes üben ebenfalls zusätzliche richtende Kräfte aus. Verf. beschreibt eine Meßmethode, die beide Einflüsse vermeidet; den 1. durch Verwendung von Hochfrequenz (Röhrensender, Resonanzhöhen-Methode); den 2. durch einen besonders konstruierten Meßkondensator, bei dem die Flüssigkeit in zylindrischen, elektrodenparallelen Kanälen eines Keramikkörpers dem elektrischen Feld ausgesetzt wird. Als Ergebnis findet Verf. eine DK-Zunahme mit zunehmender Feldstärke in Übereinstimmung mit den angedeuteten Vorstellungen. Einzelheiten über Deformations- und Orientierungsanteil dieses Effektes können erst weitere Messungen bringen. H. Schfr.

Gamble, D. L., und C. E. Barnett-Palmerton, USA., **Streuung im nahen Infrarot.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 310, 1937.)

Bei der Lichtstreuung in Suspensionen ist, wofern die Teilchengröße klein ist zur Wellenlänge, die Transparenz proportional der 4. Potenz der Wellenlänge und umgekehrt proportional der 3. Potenz des Teilchendurchmessers. Kommt die Teilchengröße in die Größenordnung der Lichtwellen, so verschwindet die starke Wellenlängenabhängigkeit der Transparenz. So bietet die Untersuchung der Transparenz in Abhängigkeit von der Wellenlänge eine Möglichkeit der

Teilchengrößenbestimmung. Verff. beschreiben eine diesbezügliche Methode für den Infrarotbereich von 0,5 bis 4 μ. Sie arbeitet mit Steinsalzspektrograph und Thermosäule als Empfänger. Sie liefert, wie zahlreiche, mit ultramikroskopischer Zählmethode kontrollierte Teilchengrößenbestimmungen demonstrieren, recht gute Abschätzungen der Größen und vor allem der Teilchengrößen-Verteilung. Die Methode versagt bei farbigen Suspensionen. H. Schfr.

Fricke, H., und A. Parts-Cold Spring Harbor, **Die dielektrische Absorption und die Dielektrizitätskonstante aliphatischer Aminosäuren.** (J. physic. Chem. **42**, 1171, 1938.)

Verff. bestimmen Leitfähigkeit und DK von Glyzin, Alanin und einigen anderen Aminosäuren nach einer Resonanzmethode im Wellenbereich von 150 m bis 4,6 m. Gemessen wird durch Substitution des Elektrodengefäßes mit der Meßflüssigkeit gegen eine KCl-Zelle mit Parallelkondensator. Die gefundene Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Quadrat der Frequenz entspricht der Debye'schen Theorie, ihre quantitative Auswertung liefert Molekülgrößen für die genannten Substanzen, die etwas kleiner sind als die wahren (nach anderen, zuverlässigen Methoden bestimmten) Volumina. H. Schfr.

Holzapfel, L.-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Silikatforsch., **p_H-Änderungen in röntgenbestrahlten Polyakrylsäurelösungen.** (Naturwiss. **28**, 254, 1940.)

Wie bei Seifenlösungen (Mc Bain 1920, P. A. Thiessen 1931) und Eiweißkörpern (F. F. Nord 1936) läßt sich auch bei Polyakrylsäure durch Dispersitätsänderung eine Änderung des p_H herbeiführen. Wird die Dispersität durch Röntgenbestrahlung geändert, so nimmt die eintretende Säuerung nicht kontinuierlich zu, sondern etwas wellenförmig. Das wird in Beziehung gebracht zu den „rhythmischen Fällungen", welche Nakashima (1926) und B. Rajewsky (1930) bei der Bestrahlung von Eiweißlösungen mit Röntgenstrahlen oder UV. beobachteten. R. E. Lg.

Kausche, G. A.-Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanst., **Über den Mechanismus der Goldsol-Reaktion beim Protein des Tabakmosaik- und Kartoffel-X-Virus.** (Biol. Zbl. **60**, Nr. 3 u. 4, 1, 1940.)

In Fortsetzung der Angaben von Kausche und Ruska (Kolloid-Z. **89**, 21, 1939) wird festgestellt, daß durch die Säuerung die Proteine, welche vorher negativ geladen waren, umgeladen werden, so daß nun eine elektrostatische Adsorption des negativen roten Goldsols eintreten kann. Durch Verminderung der Säure bzw. Alkalisierung wird die Adsorption wieder aufgehoben. Da die Infektiosität der goldbeladenen Teilchen nicht abnimmt, werden die Wirkgruppen der Proteine nicht blockiert sein. R. E. Lg.

Ono, S.-Kyoto, Inst. f. chem. Res., **Die Zerstörung von Stärke-Pasten, bedingt durch die Bestrahlung mit Ultraschallwellen.** (Rev. physic. Chem. Japan **14**, 25, 1940.)

Aus der mit 31 Mikroaufnahmen versehenen Abhandlung geht hervor: Die hauptsächliche mechanische Wirkung wird ausgeübt von den durch Kavitation entstehenden Blasen. Sehr häufig kommt hinzu eine Hydrolyse, bedingt durch die infolge der adiabatischen Kompression entstehende Wärme. Im Gegensatz zu A. Szalay (1934) wird der Depolymerisation nur ein außerordentlich geringes Maß zugeschrieben. R. E. Lg.

Kawakita, K.-Kyoto, Lab. of physic. Chem., **Über die Chemisorption von Kohlenstoffdioxyd an reduziertem Eisen. IV.** (Rev. physic. Chem. Japan **14**, 1, 1940.)

Die Reaktionen verlaufen:

I. $Fe + (CO_2)_{ads.} = Fe_xO_y + (CO)_{ads.}$

II. $2\,(CO)_{ads.} = C + (CO_2)_{ads.}$

Die scheinbare Aktivationswärme der Chemiesorption ist 37 Kcal/g mol.

Auf der Oberfläche des Katalysators wurden aktive Zentren von verschiedenen Eigenschaften festgestellt. R. E. Lg.

Morita, N., und T. Titani-Osaka, Univ., **Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs. I.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 357, 1938.)

Ein mit schwerem O_2 angereicherter H_2O-Dampf, gemischt mit O_2, streicht bei verschiedenen Temperaturen langsam über Pt-Schwamm oder Pt-Metall. Danach wurde die Menge des schweren Wassers im H_2O-Dampf bestimmt. Lebhafter Austausch zwischen schwerem und gewöhnlichem Sauerstoff tritt beim Metall oberhalb 760° C ein, beim Pt-Schwamm schon oberhalb 550° C. Aber bei 300° C ist der Austausch ebenfalls schon merkbar. Das stimmt mit dem Temperaturgebiet überein, in welchem die „zweite" aktivierte Adsorption des O_2 auf der Pt-Oberfläche einsetzt. Der Austausch erfolgt um so stärker, je langsamer das Reaktionsgemisch über den Katalysator streicht. — Bei CO_2 und einem mit schwerem O_2 angereicherten O_2 sind die Verhältnisse ähnliche. R. E. Lg.

Morita, N., und T. Titani-Osaka, Univ., **Diffusion des an schwerem Wasserstoff sowie schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers durch verdünntes Gelatinegel.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 543, 1938.)

Wurde mit solchem Wasser ein 5proz. Gelatinegel bereitet und dann daraus das Wasser wieder vertrieben, so hatte letzteres die gleiche Dichte wie zuvor. Jenes Wasser war also nicht mit dem Gelatinemolekül in Reaktion getreten. Deshalb wird angenommen, daß die Gelatine den Diffusionsversuch nicht stört.

Bei den Diffusionsversuchen sind entweder beide Wasserformen mit Gelatine gemischt oder nur die eine enthält Gelatine, die andere nicht. Im ersteren Fall wurde die Selbstdiffusionskonstante $D = 1{,}12$ qcm/Tag bei 6° C gefunden, im zweiten Fall $D = 1{,}83$ qcm/Tag. Es wird angenommen, daß der Mittelwert richtig sei. [Dieser Schluß ist jedoch nicht erlaubt. Denn in ersterem Fall muß eine stärkere Hemmung im Austausch der beiden Wasserarten vorhanden sein, wie dies auch aus Salzdiffusionen hervorgeht. Vgl. Liesegang, „Chemische Reaktionen in Gallerten", Dresden 1924, 45.]

Es wird festgestellt, „daß das schwere O-Atom ebenso schnell wie das schwere H-Atom diffundiert. Daraus wird geschlossen, das die eventuell vorhandene Extradiffusion der H-Atome durch deren Austausch zwischen zwei benachbarten Wassermolekülen im Vergleich mit der gewöhnlichen Massendiffusion des Wassers vernachlässigt werden kann. R. E. Lg.

Sano, I.-Tokyo, Chem. Inst., **Über die Dialyse von Platinkarbonyl-Sol.** (Bull. chem. Soc. Japan **15**, 207, 1940.)

Das aus 0,05proz. Platinchlorwasserstoffsäure durch Einwirkung von CO entstandene rote Sol geht bei der Dialyse unter CO-Atmosphäre und nachträglichem Stehen an der Luft in ein schwarzes Pt-Sol über. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Chambers, H. H., und A. King-London, **Eine neue Methode zur Messung der Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Oberflächen.** (J. chem. Soc. London **1939**, 139.)

Verff. geben eine ausführliche, mit Skizzen erläuterte Beschreibung einer Präzisionsapparatur zur Messung adsorbierter Gasmengen an festen Körpern. Es ist eine Schwimmermethode, bei der die Eintauchtiefe eines je nach der adsorbierten Menge mehr oder minder schweren Schwimmers kathetometrisch gemessen wird. Bei einer Schwimmertragfähigkeit von 6 g ergibt sich eine Empfindlichkeit von 15 mg/mm. Mikroskopablesung ermöglicht sichere Erfassung einer Änderung von 1:20000 in der adsorbierten Masse. Die Methode ist entwickelt, speziell zum Studium der Diskontinuitäten in Adsorptionsisothermen.

H. Schfr.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Akpinar, S.-Göttingen, I. Physikal. Inst., **Über den Einbau chemisch definierter Zusätze in Alkalihalogenidkristalle.** (Ann. Physik [V] **37**, 429, 1940.)

Aus der Schmelze von KJ unter einem Schwefeldampfdruck von 20 Atm. erhält man vollkommen durchsichtige grüne Kristalle, „mit molekular (kolloid) verteiltem Schwefel". Sie sind photochemisch unempfindlich. Auch durch nachträgliches Eindiffundieren von K ist keine Sensibilisierung hervorzurufen. Sie verhalten sich also anders als Ag-Salze. R. E. Lg.

Tschermak-Seysenegg, A.-Prag, Physiol. Inst., **Mikrokristallisationsstudien an übersättigten Lösungen.** (Mikrochemie **27**, 96, 1939.)

Tschermak-Seysenegg, A., **Weitere Studien über Kristallisationselektrizität.** (Z. Kristallogr. (A) **101**, 230, 1939.)

„Die Grundlage der Kristallisationselektrizität ist in der Trennung der als flüssige Kristalle auffaßbaren Lösungsteilchen vom Lösungswasser zu erblicken. Bei der Kristallisation kombiniert sich Äußerung morphotischer Vektorialität oder Verzinkung [Gleichnis: Schloß und Schlüssel] zueinander passender Raumgitter und Kristallstrukturen mit Äußerung elektrischer Vektorialität oder Zonalität."

Eine Produktion strahlender Energie (neben der von thermischer und elektrischer Energie) ließ sich beim Kristallisieren nicht nachweisen. R. E. Lg.

Hedvall, J. A., P. Wallgren und S. Manssons-Göteborg, Chalmers Inst., **Über eine neuartige, strukturempfindliche photochemische Erscheinung an Kristallen.** (Svensk kem. Tidskr. **52**, 98, 1940.)

Ähnlich wie nach Weiß die photochemische Zersetzlichkeit des ZnS durch Adsorption von Wasser gefördert wird, ist es auch beim Schichtgitterkristall CdJ_2. Nur in feuchter Luft tritt Dunkelfärbung ein, und zwar nur an den Prismenflächen. Da weder freies Cd noch freies J nachzuweisen ist, wird eine Verzerrung der Elektronenhüllen vorliegen. Pyridindampf, der stärker adsorbiert wird wie Wasser, verhindert die Sensibilisierung durch letzteres. R. E. Lg.

Corlin, A., **Wie im interstellaren Raum größere Teilchen aus kleineren sich bilden können.** (Z. Astrophysik **15**, 239, 1938.)

Bei der Deutung der Meteoritenbildung aus sehr kleinen Teilchen ist die positive Aufladung der letzteren in Rechnung zu setzen, welche durch die Höhenstrahlenstöße erfolgt. Bei Überwiegen der Höhenstrahlenstärke verhindert das die Anziehung der Teilchen durch die Meteoriten. Ein Teil aber wird durch interzellare Elektronen neutralisiert und kann dann zur Vergrößerung der Meteoriten beitragen. R.E.Lg.

Celebi, M.-Ankara, Physikal. Inst. d. Landw. Hochschule, **Über die Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in die kristalline Form.** (Arb. Yüsek Ziraat Entitüsi Ankara **54**, 1, 1939.)

Bei Metallen steigt die elektrische Leitfähigkeit beim Übergang aus dem amorphen in den kristallinen Zustand plötzlich außerordentlich stark. Ähnliches war beim Kohlenstoff zu erwarten. Tatsächlich tritt ein solcher Sprung bei Zuckerkohle durch Erhitzen auf etwa 600° C ein. Auch das Anlegen eines elektrischen Feldes von 16000 V/cm führt eine solche irreversible Umwandlung herbei. [Vielleicht bildet sich Kohlenstoffkarbid. Ref.] R. E. Lg.

Radczewski, O. E., H. O. Müller und W. Eitel-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Silikatforsch., **Übermikroskopische Untersuchung der Erstausscheidung von Kalziumkarbonat aus wässeriger Lösung.** (Zbl. Mineral., Abt. A **1940**, 8.)

Aus sehr dünnen Schichten einer Lösung von Kalziumbikarbonat scheidet sich auf dem Kollodiumfilm beim Eindunsten das $CaCO_3$ in kugeliger amorpher Form ab. Man erkennt Teilchen bis herunter zu 5 mμ, die röntgenoskopisch nicht mehr zu erfassen wären. Bei stärkerer Elektronenbestrahlung geraten die Teilchen wie schmelzendes Fett in Bewegung und bilden Kalzitskelette. — In der sehr dünnen Schicht [in der die Teilchen verhältnismäßig weit auseinander liegen], ist die amorphe Form sehr stabil.

H. Vogelsang (1875) und H. Vater (1896) hatten beim Verdunsten von dickeren Schichten des Bikarbonats auf dem Objektträger bei der lichtoptischen Untersuchung keine gallertige Vorstufe, sondern nur Kalzitkristalle erhalten. Bei einer Nachprüfung wird das bestätigt. [Man könnte daraus schließen, daß bei sehr feinen Teilchen die Neigung zum Amorphen größer ist. Aber es ist zunächst noch Vorsicht nötig, da die Präparate das eine Mal auf Kollodium, das andere Mal auf dem (vielleicht Kristallisationskeime enthaltenden) Glas entstanden. Ref.] R. E. Lg.

Hock, H.-Clausthal, **Probleme der Braunkohlenpetrographie.** (Braunkohle **39**, 21, 1940.)

„Es ist unerfreulich, wenn man sich mit dem Verhalten von Stoffen befassen muß, über deren chemischen Aufbau man so wenig Anhaltspunkte besitzt, wie über die Huminsäuren und Humine, die die Hauptbildner unserer Braunkohlen ausmachen." — Wertvolle morphologische Aufschlüsse bringt die 1930 von Hock in die Braunkohlenpetrographie eingeführte Dunkelfeldbeleuchtung. In einer angekündigten Dissertation von M. Schochardt (Clausthal 1940) kommt die Luminiszenz-Analyse hinzu. Durch sie erhält man Aufschluß über die Art der Verteilung der Bitumina in der ursprünglichen und verarbeiteten Braunkohle, die für die Brikettfestigkeit von so großer Bedeutung ist.

Grundsätzlich zu unterscheiden ist die krautartige Grundmasse, die im Gegensatz zu der struktur-

losen Grundmasse nicht zum Rissebilden neigt. Ein Teil der letzteren erscheint bei Dunkelfeldbeleuchtung schwarz und wird Kalziumhumatgel (Dopplerit) sein. Dem dürfte auch das sogenannte braune Humusgel chemisch verwandt sein. Solche mikroskopische Untersuchungen können Aufschlüsse geben über in den Briketts zu erwartende Rißbildungen. R. E. Lg.

Krejci-Graf, K.-Freiberg i. Sa., Inst. f. Brennstoffchemie, **Vulkanismus ohne Feuer.** (Natur und Volk **70**, 322, 1940.)

Im Erdölgebiet kann es dadurch zur Bildung von Kegeln von 200 m Höhe kommen. (Vulkanismus erzeugte dagegen bei Hawai Berge von 10000 m Höhe.) Treibende Kraft ist der Druck der Erdgase. Erst tritt Gas aus, dann Wasser, dann Beginn des Abräumens, d. h. Bildung der Anlösung und des Abbröckelns der Kluftwände. Verstopfungen entstehen, die explosionsartige Durchbrüche zur Folge haben. Es gibt Durchschlagsröhren wie beim Vulkanismus. Zuerst gletscherartige Schlammströme. Die zäheren Anteile der Suspension bleiben um die Auswurfsröhren herum liegen, wodurch sich die steileren Kegel bilden. Es kam dann zu Einsturzkratern kommen wie beim Vulkanismus. Die „Salsen" (deren Entstehung schon Daubré 1879 nachahmte) sind wenig beständig, da ihre Massen meist salzhaltig sind, dadurch lange das Wasser halten und bald verwittern. R. E. Lg.

Conway, E. J., und P. J. Boyle, **Mechanismus der Anreicherung von Kalium durch Zellen.** (Nature, London **144**, 709, 1939.)

Beim Muskel werden Membranen angenommen, die für K^+ durchlässig, für Na^+ nicht. [Da von der Größe der Kationen die Rede ist, so ist diese Annahme unverständlich, da Na^+ kleiner als K^+ ist. — Eher könnte man an die verschiedenen Eigenschaften der K- und Na-Seifen denken. Ref.] R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Kausche, G. A.-Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanstalt, **Untersuchungen zum Problem der biologischen Charakterisierung phytopathologischer Virusproteine.** (Arch. ges. Virusforschg. **1**, 362, 1940.)

Gen-Mutation durch Röntgenbestrahlung von Tabakmosaikvirus, die sich in einer Änderung des Blattabfalls auswirkt. Zugleich lassen sich Unterschiede nachweisen mittels der Nephelometrie, Viskosimetrie und Sedimentationsanalyse. Die Größe und Gestalt der Moleküle ist geändert. Außerdem scheinen sie polarer geworden zu sein, da sie viel leichter lineare Aggregate bilden. Ammonsulfat-Trübungsmessungen lassen sich an den veränderten Molekülen nicht mehr durchführen. R. E. Lg.

Oelkers, H.-A.-Hamburg, Pharmakol. Inst., **Zur Wirkungsweise seltener Erden.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 477, 1940.)

Die Salze der seltenen Erden haben unter gewissen p_H-Verhältnissen ein geringes Flockungsvermögen für Blutproteine, vielleicht auch für Fibrin. Es ist möglich, daß hierauf die Verzögerung der Blutgerinnung zurückzuführen ist, die bei größeren intravenösen Gaben eintritt. R. E. Lg.

Pfeiffer, H.-Bremen, **Mechanische und thermische Beeinflussung des Mutterstücks mesenchymaler Kulturen.** (Naturwiss. **28**, 317, 1940.)

Die Mitwirkung retraktiver Spannung der Kulturgallerte bei Orientierung und Differenzierung der Zellen der Mesenchym-Explantate hatte Pfeiffer polarisationsoptisch nur an Fasern untersucht. Sie waren aber auch am Zytoplasma zu erwarten, falls dieses nach Frey-Wyssling von Polypeptidketten durchsetzt ist. Das bestätigte sich, indem die Doppelbrechung durch den Zug verstärkt wird. Erhitzen der unter Zugwirkung entstandenen Kulturen auf 70° C brachte eine schnelle Kontraktion und Absinken der positiven Doppelbrechung, vielleicht wegen Schwindens von Strukturwasser zwischen den Mizellen. R. E. Lg.

Lembke, A., und H. Ruska-Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanst. f. Milchwirtsch., **Vergleichende mikroskopische und übermikroskopische Beobachtungen an den Erregern der Tuberkulose.** (Klin. Wschr. **19**, 217, 1940.)

Ein Überblick über das bisherige Schrifttum, das sich auf lichtmikroskopische Beobachtungen stützt, zeigt die Unentschiedenheit, die in einer ganzen Reihe von Fragen noch herrscht.

Das von Hagemann nachgewiesene Eindringen des Berberinsulfats in die Zellen, wodurch bei UV-Belichtung die Granula durch ihre Fluoreszenz sichtbar werden, erfolgt am besten zwischen p_H 2,5 und 3,5. Die Belichtungszeit konnte so kurz gewählt werden, daß noch keine Auslöschung der Fluoreszenz durch Überbelichtung erfolgt.

Mit dem Siemens'schen Elektronenmikroskop sind die Granula (300 bis 350 mμ) viel besser darzustellen. Die ebenfalls zu erkennenden Mikrogranula (30—50 mμ) lagern sich wahrscheinlich zu der größeren zusammen. Teilung der Granula wurde nicht beobachtet. Nach Äthervorbehandlung erscheinen die Granula schwammartig. Auch die Mikrogranula scheinen zum Teil aus Lipoiden aufgebaut zu sein. Sie entstehen wahrscheinlich durch Entmischung.

Die auf Grund von Anfärbungen von Mikroskopikern angenommenen wachsartigen Hüllen wurden elektronenmikroskopisch nicht bei normalen, sondern nur bei anscheinend abgestorbenen Tuberkelbazillen gefunden. Aber damit soll nicht bestritten werden, daß eine membranartige äußere Verdichtung des Protoplasmas oder eine geschlossene ein- oder mehrmolekulare Lage von Lipoiden möglich sein kann. R. E. Lg.

Klinke, J.-Oppau, I. G., **Überleben von bösartigen und normalen Geweben nach Einfrierung bis zu — 253° C.** (Klin. Wschr. **19**, 585, 1940.)

Es ist zu begrüßen, daß das Untersuchungsverfahren eingehender dargestellt ist: Die Messung der Geschwindigkeit des Eindringens der Kälte in die Gewebsstücke, der Geschwindigkeit des Auftauens, die Messung des Grades der Schädigung nach einmaligem und mehrmaligem Einfrieren, der Kälteresistenz der verschiedenen Gewebsteile usw. Sehr wichtig ist, daß außer normalem Gewebe und Impftumoren auch Spontantumoren nach Behandlung mit flüssiger Luft, H_2 oder N_2 noch lebende Zellen enthalten können. Zellen, welche eine solche Schädigung erlitten haben, daß sich mit Neutralrot nur noch einzelne Teile des Protoplasmas anfärben, können sich nach einiger Zeit erholen. Das bedeutet dann nur eine Verzögerung des Angehens bei der Überimpfung oder des Wachstums in der Kultur in vitro. — Von außerordentlichem Einfluß ist die Schnelligkeit des Auftauens. Klinke ging dabei so weit, daß er die Zelle aus der flüssigen Luft für kurze Zeit in einen Brutofen von 120° C brachte. Die Abtötungen oder Schädigungen der Zellen waren erheblich geringer als bei langsamerem Auftauen. —

Auch aus diesen Untersuchungen geht wieder hervor, daß mit wirklich abgetöteten Zellen keine Tumorüberimpfung möglich ist. R. E. Lg.

Robertson, W. van B., M. W. Ropes und W. Bauer-Boston, Mass., Gen. Hosp., **Muzinase.** (J. biol. Chemistry **133**, 261, 1940.)

Ein solches Enzym wird vom anaeroben Bazillus Chlostridium perfringens erzeugt und kann durch Adsorption an Kalziumphosphat mit nachfolgender Eluierung durch 3 n Essigsäure erheblich angereichert werden. Es wirkt spaltend auf die Muzine der Gelenkflüssigkeit, Nabelschnur, Glaskörper und abdominalen Bindegewebe, nicht aber auf Muzine aus Speichel und Schleimhaut des Magens. Wirkungsoptimum zwischen p_H 3,9—8,5. R. E. Lg.

Buchman, W., und K. G. Zimmer-Berlin, Reichsgesundheitsamt, **Zur Frage der Stellung der mutationsauslösenden Wirkung der Röntgenstrahlen durch Einbringung schweratomiger Salze in den Organismus.** (Z. indukt. Abstammungslehre **78**, 148, 1940.)

Wie L. J. Stadler (1928) bei Gerstensamen wird auch bei Drosophila die durch Röntgenstrahlen bewirkte Mutationsrate durch Imprägnation (hier Fütterung) mit Ferrum oxydatum saccharatum erhöht. Für Stadler's naheliegende physikalische Theorie, d. h. erhöhte Absorption der Röntgenstrahlen, fanden sich aber keine quantitativen Stützen.

(W. Buchman und G. Sydow, Biol. Zbl. **60**, 137, 1940, weisen auch eine Steigerung der Mutationsrate durch Uranylazetat nach.) R. E. Lg.

Abderhalden, E.-Halle a. d.,S., **Rasse und Vererbung.** (Nova Acta Leopold. [N. F.] **7**, Nr. 46, 1939.)

Diese Schrift zeigt wieder, wie das Eindringen in ein Gebiet erleichtert wird durch das Lesen der geschichtlichen Entwicklung des Lebenswerks eines großen Forschers. Hier betrifft es die biologischen Eiweiße. Beobachtungen, die Abderhalden 1909 machte, waren zuerst derart überraschend, daß er sie nicht zu veröffentlichen wagte. Um den fremden Eiweißkörper ABC in den arteigenen ACB umzuwandeln, muß erst eine Spaltung in die Aminosäuren A + B + C vorhergehen. Das erfolgt im Verdauungskanal. Nun aber zeigte sich, daß Synthese von Keratin, Globin und anderen arteigenen Polypeptiden auch dann erfolgte, wenn man Kasein unmittelbar in die Blutbahn brachte. Vorher waren Fermente für den Kaseinabbau im Blut nicht vorhanden gewesen. Aber spezifische Fermente für den Kaseinabbau entstehen „ad hoc" durch diese parenterale Kaseinzufuhr. Abderhalden weist jetzt darauf hin, daß die wirksame Gruppe des Ferments vielleicht im Plasma oder den Zellen des Bluts vorhanden gewesen sei. Spezifität wurde durch den kolloiden Träger dieser Gruppe gebracht. Diesen Träger liefere wohl das eingeführte Kasein.

Nach einer Schilderung der Schwierigkeiten, die durch die Unvollkommenheit der käuflichen Dialysierhülsen erwuchsen, erlebt man die außerordentlichen Erfolge der mehrfach abgeänderten Abderhalden-Reaktion bei der frühzeitigen Bestimmung der Schwangerschaft, von Karzinom usw., ferner ihre sich immer weiter ausbreitende Anwendung auf erbbiologische Probleme. Es gibt Plasmaeiweiße der Rasse. Bei Bastarden ist mit der A. R. feststellbar, ob der Einfluß von Vater oder Mutter überwiegt. Zwischendurch konnte eine vorübergehende Verwirrung dadurch entstehen, daß ein Bastard in der Jugend und im Alter verschiedene Eiweißfeinstrukturen zeigte. Der unabhängig von Abderhalden nachprüfende Zoologe konnte feststellen, daß Haarkleid, Kopfform usw. anfangs mehr der Mutter, später mehr dem Vater glich: Mit UV bestrahltes Eiweiß gibt anderes. Damit ist eine Beziehung zu den Bestrahlungsmutationen geschaffen. Hier wendet sich Abderhalden gegen E. Knapp (1939), der die Ursache der UV-Mutation in der Nukleinsäure der Chromosomen sucht. Er betont, daß die Nukleinsäure dort immer mit Proteinen zusammenhängt. [Vielleicht darf man an eine optische Sensibilisierung der Proteine durch die Nukleinsäure denken. Ref.]

Wenn trotz dieser übergroßen Erfolge mit der A. R. Abderhalden selbst vor allzu großem Optimismus warnt, so ist es doch unbestritten, daß durch seine Forschungen eine Brücke geschlagen ist von den kolloiden Proteinen zu dem, was bisher nur von Morphologen bearbeitet worden war. R. E. Lg.

Abderhalden, E.-Halle a. d. S., **Chemischer Feinbau der Gene in ihrer Beziehung zur Vererbung.** (Chemiker-Ztg. **54**, 3, 1940.)

Da nach Rud. Abderhalden die Bildung von Abwehrfermenten ausbleibt, wenn Pankreas entfernt wurde, könnte man daran denken, daß die Wirkgruppe der Abwehrfermente gleich sei mit der des Trypsins. Nur der kolloide Träger sei ein anderer geworden. Er werde von dem parenteral zugeführten Protein geliefert.

Die Proteine der Gene sind wahrscheinlich vereinigt mit Fermenten, Hormonen und Vitaminen. R. E. Lg.

Geitler, L.-Wien. Univ., **Neue Untersuchungen über Bau und Wachstum des Zellkerns in Geweben.** (Naturwiss. **28**, 241, 1940.)

In den sogenannten Ruhekernen kann es zu einer außerordentlich großen Anreicherung an Chromosomen kommen, ohne daß Auflösung der Kernmembran und Mitose einsetzt. Die dadurch bewirkte Vergrößerung der Zellkerne stellt neben der Zellteilung eine zweite Art des Gewebewachstums dar. Dieses Polyploidwerden scheint hauptsächlich in lebhaft trophisch funktionierenden Zellen einzutreten. Colchicin bewirkt Ähnliches.

Für den Mechanismus der Mitose ist es sehr wichtig, daß in solchen polyploiden Kernen die Trennung von Doppelchromosomen eintreten kann, ohne daß eine Spindel in Wirksamkeit tritt. Weitere Wanderungen finden jedoch nicht statt. Diese Halbierung ist wohl dadurch erleichtert, daß die Chromosomen entspiralisiert, also gerade gestreckt sind.

Nach G. Hertwig nehmen die Kernvolumina im Verhältnis 1:2:4:8, also rhythmisch zu. Das darf jedoch nicht verallgemeinert werden, da die verschiedene Menge des Kernsaftes Abweichungen von der Regel bringen kann. [Es wäre also richtiger, die Volumina der Chromosomen zu berücksichtigen. Da die Chromosomen ihre Bausteine wohl dem Zellsaft entnehmen, könnte einer Chromosomenvermehrung eine Vermehrung des Zellsaftes vorhergehen. Ref.] R. E. Lg.

Lyddane, R. H., und O. Stuhlmann jr.-Chapel Hill, USA., **Theorie des Verhaltens lebender Zellen bei Kontakt mit festen Körpern.** (J. gen. Physiol. **23**, 521, 1940.)

Verff. bauen auf einer Arbeit von Fenn weiter. Sie untersuchen theoretisch-mathematisch, wie sich

rein physikalisch hinsichtlich der Form und des Verhaltens lebender Einzelzellen aus dem Spiel der eigenen Oberflächenkräfte und denen des umgebenden Milieus Schlüsse ziehen lassen. Zunächst wird für eine in einer ebenen Plasma/Glas-Grenzschicht befindliche Zelle die Rechnung durchgeführt. Die Zelle nimmt hier eine Gestalt an, die durch die relativen Werte der Grenzflächenspannungen Zelle/Plasma, Zelle/Glas und Plasma/Glas bestimmbar und gegeben ist. Es ergeben sich als mögliche Formen: Kugel, Halbkugel, Kugelsegment und unendlich ausgedehnte unendlich dünne (monomolekulare) Schicht. Die formbestimmende, geometrische Größe ist hierbei stets der Kontaktwinkel, d. i. der am Drei-Phasen-Berührungspunkt sich einstellende Begrenzungswinkel. Er ist durch die genannten Konstanten festgelegt. Besonders interessant gestaltet sich die Übertragung dieser Ergebnisse auf den Fall, daß die Zelle in einem homogenen Immersionsmedium, in dem sie Kugelgestalt annimmt, einem kleinen festen Teilchen begegnet. Hier findet je nach den relativen Werten der Oberflächenkräfte ein vollständiges oder unvollständiges Eindringen des Teilchens in die Zelle statt. Es stellt sich jeweils rein physikalisch die kleinste gesamte Oberflächenenergie des Systems ein: es wird das feste Teilchen von der Oberflächenspannung der gesamten, Zelle und Teilchen umgebenden Grenzschicht in die Zelle hineingezogen. Der Zustand kleinster Oberflächenenergie liegt je nach den speziellen Werten der Konstanten bei verschiedenen Eindringtiefen, so daß von bloßer Berührung bis zum völligen Aufgesogenwerden alle Zwischenstadien als stabile Zustände vorkommen können.

Es stellt diese Studie den Versuch einer rein physikalischen Deutung des Mechanismus der Phagozytose dar. Interessant ist noch die Konsequenz aus der Theorie, daß bei geeignet gegebenen Bedingungen eine Zelle mehrere kleine Teilchen der Reihe nach ganz aufzusaugen vermag, während ein dem Gesamtvolumen dieser Teilchen gleiches einheitliches Teilchen nur zu endlicher Eindringtiefe aufgenommen werden kann.

H. Schfr.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Gaubatz, E.-Heidelberg-Rohrbach, **Die Emailstaublunge.** (Fortschr. Röntgenstr. **61**, 233, 1940.)

Von der durch freie SiO_2 herbeigeführten Silikose sind zu unterscheiden die „Silikatosen", die meist zu feineren Fibrosen führen. Die Asbestose gehört zu letzteren. Nicht die Nadelform ist hier maßgebend, sondern das Mg-Silikat, da auch Talk in ähnlicher Weise wirkt.

Vier Fälle von leichteren Erkrankungen durch Emailstaub werden beschrieben. Hier liegen Mischungen von Silikose und Silikatose vor. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Sacchi, V. P.-Turin, **Porosität von Nickel-, Kupfer- und Chromüberzügen für Korrosionsschutz und Oberflächenverschönerung.** (Korros. u. Metallschutz **15**, 394, 1939.)

Die Kristallstruktur bedingt eine spezifische Porosität, welche sich bei Verdickung des Belags nicht verändert, sondern nur durch Veränderung der Kristallstruktur. Die durch Fremdeinschlüsse bedingte induzierte Porosität nimmt dagegen bei Dickezunahme ab. R. E. Lg.

Daewes, K.-Düsseldorf, **Die Untersuchung altdeutscher Eisenteile.** (Rundsch. Dtsch. Techn. **20**, Nr. 26, 1940.)

Nicht nur die Metalltechniker haben gelächelt über die (scheinbaren) Ausgeburten der Phantasie, die von Wieland's Schwertschmiedung im Amelungenlied und in der Siegfriedsage berichtet werden. Die Nachprüfungen ergeben, daß durch die beschriebenen wiederholten Dispergierungen und Kohlenstoff- und Stickstoffhärtungen tatsächlich ein Metallgefüge entsteht, das im höheren Maße Schneideeigenschaften und Zähigkeit vereinigt als unsere modernen Stahle. Patente der letzten Jahre greifen zu diesen Dispergier-, Diffusionshärtung- und Wiederverschweißungsverfahren zurück.

Die gute Erhaltung von Eisenteilen der Fenster des Kölner Doms usw. ist nicht bedingt durch das Metall an sich, sondern dadurch, daß die in den ersten Jahrhunderten gebildeten Rostschichten so dicht wurden [Edelpatina], daß sie den seit einem Jahrhundert einwirkenden Säuren der Atmosphäre den Durchtritt zu den tieferen Teilen versperrten.

R. E. Lg.

d) Photographie.

Socher, H.-München, **Über die Natur der Photohaloide des Silbers und deren Beziehung zum latenten photographischen Bild.** (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **37**, 51, 1938.)

Subhaloid kommt im latenten Bild nicht vor, sondern nur elementares Ag neben dem Halogensilber. Die Annahme von Reinders (1937) von der erhöhten Löslichkeit des feinstverteilten Silbers wird bestritten. [Hat sich das durch Vereinigung mit einem Elektron aus dem Ag-Ion entstandene elementare Ag mit seinesgleichen noch nicht zum Gitter zusammengefunden, so ist es als echtgelöst im Halogensilber zu betrachten. Es wurde nicht gelöst, sondern es blieb gelöst. Ref.]

R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Sibley, R. L., **Organische Kautschukbeschleuniger.** (Rubber Age [New York] **47**, 22, 1940.)

Übersicht der zur Zeit gebräuchlichen Beschleuniger. Thiokarbanilide, Aldehydamine, Derivate von Merkaptobenzothiazolen, deren Additionsverbindungen und Dithiokarbamate werden bevorzugt behandelt.

Ueberreiter.

Norton, F. J.-General Electric Comp., Res. Lab., **Einwirkung von Ozon auf Kautschuk.** (Rubber Age [New York] **47**, 87, 1940.)

Verschiedene Kautschukmischungen werden in Ozonatmosphäre steigender Konzentration geprüft. Ein Prüfstreifen wird mit einem Gewicht belastet, um bekannten Zug zu erzeugen, und die Zeit gemessen bis Bruch eintritt. Es zeigt sich, daß bei hohen Spannungen selbst bei geringstem Ozongehalt der Kautschuk eine kurze Haltbarkeit besitzt, wogegen er bei niedrigen Spannnungen auch bei hohem Ozongehalt in seiner Haltbarkeit nicht beeinflußt wird.

Kautschuk wird rasch angegriffen, wenn er sich unter Druck oder Spannung befindet. Hierbei tritt bei den verschiedensten Kautschukprodukten, Hartgummi, ölfestem und entproteinisiertem Kautschuk usw. das gleiche Verhalten auf. Alkydharze, phenolische oder Vinylharze und Zelluloseazetat werden von Ozon nicht angegriffen. [Was wegen des Fehlens

ozonisierbarer Doppelbindungen nicht weiter verwunderlich ist. Ref.]

Verf. glaubt daher zur Charakterisierung einer Kautschukprobe das Ozonisierverfahren empfehlen zu können. Ueberreiter.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Saeki, Y., und M. Suzuki, **Wirkung der Beschwerung auf das Papier.** (Cellulose Ind. **14**, Nr. 5, 35, 1938.)

Das Abfließen der mineralischen Füllstoffe auf dem Sieb ist weniger abhängig von ihrer Schwere als von ihrem Feinheitsgrad. Stärkere Mahlung des Zellstoffs und Stärkegehalt hemmen den Abfluß. Höherer Alaungehalt fördert ihn, während niederer ihn hemmt. Undurchsichtigkeit, Weiße und Bedruckbarkeit werden besonders durch TiO_2 erhöht. Dabei sinkt aber die Festigkeit. R. E. Lg.

Sisson, W. A., und W. H. Saner-Yonkers, N. Y., Cellulose Dep., **Eine Röntgen-Beugungs-Studie über die Quellwirkung einiger quaternärer Ammoniumhydroxyde auf Zellulosefasern.** (J. physic. Chem. **43**, 687, 1939.)

Verminderung der Faserlänge unter gleichzeitiger Verdickung. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Bock, H., und R. Einsele-Karlsruhe, Inst. f. chem. Techn. (J. prakt. Chem. N. F. **155**, 225, 1940.)

Obstpektin läßt sich schon durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in großen Molekülen aus der Frucht herauslösen. In Wurzeln (Rüben), Stengeln (Flachs, Hanf) und Blättern (Tabak) ist das Pektin fester in der Zellwand gebunden. Unterschiede des Rübenpektins gegenüber Obstpektin waren schon bekannt. Beim Flachspektin sind sie noch größer. Wie beim Rübenpektin fehlt die Gelierfähigkeit.

Nitrostärke von einem Molekulargewicht von 50000 verhält sich in Löslichkeit, Filmbildung, Viskosität wie Nitrozellulose vom Molekulargewicht 5000. Die Eigenschaften des Obstpektins gleichen mehr denen der Nitrozellulose, die des Flachspektins denen der Nitrostärke. R. E. Lg.

Täufel, K., und H. Bock-Karlsruhe i. B., T.H., **Zur Analytik der Pektine. I.** (Vorratspfl. Lebensmittelforschg. **3**, 107, 1940.)

Gefordert wird ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Menge an gelierfähigem Pektin in den Ausgangsstoffen, den Handelspräparaten und den daraus hergestellten Obsterzeugnissen. Die standardisierte Gelierprobe gibt keine richtigen Werte. Bei der Kalziumfällung werden auch Ballaststoffe mit erfaßt, welche zum Gelieren nicht beitragen. Die Größe des mittleren Molekulargewichts definiert ein Pektin nicht hinreichend. Denn es können Teile von mittlerer Größe vorliegen oder ein Gemisch von sehr großen und sehr kleinen.

Es wird die Hoffnung ausgesprochen, durch Abänderungen das Kalziumpektat-Verfahren doch zu einem brauchbaren zu machen. R. E. Lg.

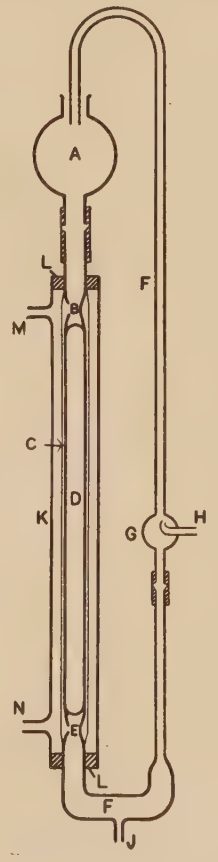
o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Hall, G. A., und C. Schwartz, **Hygienischer Wert von Natriummetaphosphat beim Geschirrspülen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 23, 1938.)

In Gegenwart von Kalkseifen ist NaOCl nicht in der Lage, seine bakterizide Wirkung voll zu entfalten. Natriummetaphosphat benetzt das Geschirr weitgehend, so daß keine Kalkseifen sich auf dem Geschirr festsetzen. Ob NaOCl mit Natriummetaphosphat kombiniert werden sollte, erscheint fraglich. Pr.

Taylor, A. R., A. K. Parpart und R. Ballentine-Princeton, N. J., **Ein schnell zirkulierender Dialysator.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 659, 1939.)

Für die Entsalzung von Eiweißlösungen, die reich sind an konzentrierten anorganischen Salzen, wie z. B. $(NH_4)_2SO_4$, wurde ein sinnreiches kleines Gerät nach beistehender Abbildung gebaut. Die Dialysatormembran, ein Cellophanschlauch C, sitzt ziemlich glatt über einem beiderseits verschlossenem Glasrohr D. Die im Kreislauf befindliche Flüssigkeit tritt von oben aus dem Gefäß A durch die Öffnung B in den zylindrischen Spalt zwischen Membran C und Füllkörper D hindurch, fließt also in ganz dünner Schicht längs der Cellophanmembran und tritt bei E wiederum in den Auffangebehälter F des Kreislaufs ein. Der Abfüllstutzen J ist während des Betriebs geschlossen. Durch den Luftinjektor H, G wird nun auf der anderen



Seite die Flüssigkeit ständig gehoben und durch das obere Rohr von F nach dem Behälter A mitgepumpt. Es ist vorteilhaft, daß die Flüssigkeit in längeren Abschnitten durch F nach oben gedrückt wird, was sich durch geeignete Bemessung der Glasröhren erreichen läßt.

Die Anschlüsse M, N des Außenmantels werden an einen geeigneten Thermostaten angeschlossen, falls man nicht das ganze Gerät in einen Kühlschrank oder Thermostaten einbaut.

Die Dialysen mit einem solchen Apparat sollen etwa 4mal schneller verlaufen als mit dem früher von Kunitz und anderen Forschern des Rockefeller-Instituts veröffentlichten Apparate. Eine 0,9proz. Eiweißlösung in Gegenwart einer $^1/_4$ gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lösung ist in 6 Stunden völlig entsalzt. Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Yamaha, G.-Tokio, Botan. Inst., **Zur Methodik und Theorie der Vitalfärbung pflanzlicher Protoplasten.** (Botan. Mag. **51**, 533, 1937.)

Es wird gefragt, ob nicht immer doch irgendwelche, wenn auch leichte Schädigungen des Protoplasmas durch Änderung des Ladungs-, Quellungs-, Dispersitätsgrades notwendig sind, um die sogenannte Vitalfärbung herbeizuführen. Auch K. Schönleber (1936) ist zu der Ansicht gekommen, daß im allgemeinen erst durch Trauma das Protoplasma der Zellen vitalfärbbar wird. R. E. Lg.

Barrows, F. L., **Zellulosemembranen aus verschiedenen Teilen des Pflanzenreichs.** (Contr. Boyce Thompson Inst. **10**, 61, 1939.)

Nach Behandlung mit HCl lassen sich im Protoplasma besonders jüngerer Pflanzen ellipsoide Zelluloseteilchen von 1 μ Länge nachweisen, die durch Jodjodkali + H_2SO_4 blau werden, während die Stärkekörnchen auch bei Abwesenheit der H_2SO_4 diese Färbung annehmen.

[Wie W. K. Farr und W. A. Sisson, ebenda S. 127 nachweisen, ordnen sich diese Zelluloseteilchen zu Querbändern, die im polarisierten Licht erkenntlich werden. Beim Längenwachstum wird der Abstand dieser Querbänder weiter durch Dehnung der dazwischen liegenden kontinuierlichen Phase der Membran.] R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Lohmann, H.-Freiburg i. Br., Deutsche Azetat-Kunstseiden A. G., **Über die Viskosität von Azetylzellulose.** (J. prakt. Chem. N. F. **155**, 299, 1940.)

Trotz vieler Viskositätsuntersuchungen bleiben die Vorstellungen über das Gebiet hochkonzentrierter Lösungen, die technisch am wichtigsten sind, noch unbefriedigend. Die Schwierigkeiten bestehen besonders darin, daß neben der Einwirkung der Moleküle des Lösemittels auf die Moleküle des Gelösten letztere aufeinander noch starke Wechselwirkung ausüben. Diese gegenseitige Störung steigert die Viskosität außerordentlich und führt zu anormalen Strömungsverhältnissen.

Bei sehr konzentrierten Nitrozelluloselösungen hat S. Glickmann (1935) eine starke Viskositätszunahme gefunden. (Das Ca kann von hartem Waschwasser stammen.) Bei Azetylzellulose fanden Rogowin und Glickmann (Kolloid-Z. **78**, 224, 1937; **87**, 96, 1939) dasselbe.

Die in Azeton durch $CaCl_2$ bewirkte anormale Viskositätssteigerung verdeckt (nur) in konzentrierten Lösungen die Proportionalität zwischen Viskosität und Festigkeit der Azetylzellulose. Wahrscheinlich beruht die Viskositätserhöhung auf Aggregation der Moleküle. Ein Zusatz von Wasser oder anderen Hydroxylverbindungen sowie Temperaturerhöhung zerstört diese Aggregation. R. E. Lg.

Staudinger, H., und Sohn, A. W.-Freiburg i. Br., Universität, **Über die Kettenlängendifferenz zwischen Zellulosenitraten und Zellulosen bei Kunstfasern.** (Melliands Textilber. **21**, 205, 1940.)

Beim Nitrieren von Zellulose bleibt die Kettenlänge nicht konstant, wie zu erwarten wäre. Es muß daher eine Weiterkondensation oder ähnliche Erklärung für die Kettenlängendifferenz angenommen werden, welche durch zahlreiche Versuche der Verff. aufgeklärt wird. Ueberreiter.

Schönleber, K.-Sorau, K.-W.-Inst. für Bastfaserforschung, **Zur Kenntnis der Faserschädigung durch mechanische Einflüsse beim Waschen.** (Melliands Textilber. **21**, 228, 1940.)

Der chemische und mechanische Angriff auf natürliche und künstliche Fasern kann für den Praktiker bis jetzt nur durch die tatsächliche Beanspruchung nachahmende Waschversuche geklärt werden. An Hand eines reichen Bildmaterials werden die Einwirkungen verschiedener Materialien unter variierten Bedingungen vorgeführt. Ueberreiter.

Delmonte, J.-Chikago, Chicago Flexible Shaft Co., **Beständigkeit der physikalischen Eigenschaften plastischer Massen.** (Modern Plastics **17**, 49, 1940.)

Es werden die Längenänderungen bei Dehnung einer Probe diskutiert. Bleibende Änderung infolge Fließens und elastische Rückfederung werden getrennt und die mathematische Beziehung erläutert. Sehr übersichtliche Zusammenstellung. Ueberreiter.

Tichvinsky, L. M.-Westinghouse, **Eigenschaften und Verformung von Lagern aus plastischem Material.** (Modern Plastics **17**, 54, 1940.)

Die Abriebfestigkeit von öl-, wasser- und graphitgeschmierten Lagern wird geprüft. Reibungskoeffizienten und Druckfestigkeit zahlreicher Materialien wird beschrieben. Übersicht für den Praktiker. Ueberreiter.

Merrill, L. K.-Vinylite Div., National Carbon Co., **Neue Vinyl-Thermoplaste.** (Modern Plastics **17**, 64, 1940.)

Es werden die neuesten Typen der zum Verbrauch gebrachten Vinylpolymerisate besonders der Mischpolymerisate geschildert. Zahlreiches Kurvenmaterial versinnbildlicht die Eigenschaften. Da nur Chiffrenamen angegeben werden, ist eine kritische Auswertung des Artikels nicht möglich. Ueberreiter.

Delorme, **Die Verwendungsmöglichkeiten der Proteine in der Fabrikation plastischer Massen.** (Rev. gén. Matières plast. **16**, 57, 1940.)

Die Kondensationsmöglichkeiten von 16 Aminosäuren mit verschiedenen Komponenten werden besprochen. Ihre Eigenschaften und Verwendung geschildert. Ueberreiter.

Curwen, M. D., **Nylon in England.** (Plastics, April **1940.**)

Die von Dupont de Nemours 1928 begonnene Fabrikation von Nylon ist jetzt auch in England aufgenommen worden. Sie begründet sich auf die von Emil Fisher zuerst versuchte Synthese von Proteinen aus Aminosäuren. Aus Nylon gezogene Fasern sind fester als gleichdicke aus Baumwolle, Leinen oder Wolle. Man stellt auch Bürstenhaare daraus her. Vonck.

Bücherbesprechungen.

Die Methoden der Fermentforschung. Unter der Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Eugen Bamann-Tübingen und Prof. Dr. Karl Myrbäck-Stockholm. Lieferung I. 172 Seiten mit 2 Abbildungen. (Leipzig 1940, Georg Thieme.) Preis kart. RM 18.—.

Die erste des auf etwa 20 Lieferungen berechneten Werkes läßt erkennen, daß damit etwas sehr Brauchbares geschaffen wird für die Forschungsstätten der Biologen und Mediziner, aber auch für die auf das Praktische eingestellten Laboratorien der chemischen Industrien, der Kliniken, der Nahrungsmitteluntersuchungsanstalten und der Apotheken. Wie der Titel es verspricht, steht die Methodik auch in diesen ersten Abschnitten über die Substrate (d.h. das, was die Fermente umarbeiten) im Vordergrund. „Für die Verfolgung der Wirksamkeit der Lipasen, insbesondere für quantitative Messungen werden folgende Ester bevorzugt angewendet — — —". So beginnt der erste Satz des ersten Hauptstücks. Das ist also nicht eine Zusammenstellung der Daten über die als Substrate in Betracht kommenden chemischen Stoffe, wie man sie den Lehrbüchern der organischen Chemie entnehmen könnte, sondern eine Neuschöpfung. Gelegentlich verwendete Ester, solche für die Erforschung der stereochemischen Spezifität der Lipasen usw. folgen. Grundsätzliches und Einzelantworten sind also voneinander getrennt. Substrate der Tannase, Chlorophyll (mit Erwähnung der Chromatolyse), Phosphatide, Ester der Schwefelsäure, biologisch wichtige Kohlehydrate und Glykoside — das sind die Gebiete, die von sehr gut ausgesuchten Forschern behandelt werden.

„Die Fermente (wesensgleich mit Enzymen) sind organische Katalysatoren kolloider Natur, die von lebenden Zellen erzeugt werden." — Dieser Leitsatz in der Einleitung scheint den beiden Herausgebern etwas Kopfzerbrechen bereitet zu haben, wie dann in diesem Buch jene organischen Katalysatoren behandelt werden sollen, die man in Kristallform hat bringen können. Kristall und Kolloid braucht kein Gegensatz zu sein. Natürlich liegt ein Sonderfall vor, wenn die Kristalle eine solche Größe erreichen daß sie mikroskopisch sichtbar werden. Kann denn aber nicht auch kolloides Gold in einen sichtbaren Goldkristall übergeführt werden?

Eine systematische Schwierigkeit, die in O. Warburg's „Eisen als sauerstoffübertragendem Bestandteil des Atmungsferments" ergeben konnte, wird mit der vorigen gemeinsam zu überbrücken versucht mit dem Satz: „Weder die Arbeiten über die kristallisierten hydrolysierenden Enzyme noch diejenigen über die Wirkungsgruppe Eisen stellen eine vollkommene Lösung des Fermentproblems dar. Dort sind die Wirkungsgruppen, hier die Trägersysteme unbestimmt geblieben." — Die beiden Herausgeber ziehen schließlich die Formulierung in Erwägung: „Die Enzyme sind katalytisch wirksame Eiweißstoffe bzw. Proteide." Die näheren Begründungen sind in den späteren Lieferungen zu erwarten.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Der Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe und ihrer Legierungen. Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. III. Herausgegeben von O. Kröhnke und G. Masing. 615 Seiten mit 198 Abbildungen. (Leipzig 1940, Verlag S. Hirzel.) Preis brosch. RM 47.50, geb. RM 50.—.

Mit erstaunlicher Schnelligkeit ist der 3. Band des Handbuches „Die Korrosion metallischer Werkstoffe" erschienen. Dieser Band behandelt den Korrosionsschutz und dürfte nach der Vorbereitung durch die beiden ersten Bände mit besonderem Interesse erwartet worden sein.

Unter Mitarbeit von Creutzfeldt, F. Eisenstecken, W. Hartmann, R. Hessen, H. Krause, L. Lux, H. Röhrig, M. Schlötter, G. Schultze, G. Thanheiser, H. Wolff ist hier eine geschlossene Darstellung des Gebietes geschaffen worden, die man nur in jeder Beziehung begrüßen kann. Natürlich ist es unmöglich, selbst in einem Band dieses Umfangs eine vollständige Darstellung zu erreichen. Dafür wird ein ausgezeichneter Überblick über alle wichtigen Verfahren des Korrosionsschutzes gegeben, und die reichhaltige und moderne Literatur erlauben jedem Benutzer eine weitere Vertiefung.

Das Buch gliedert sich in folgende Abschnitte: Korrosionsschutz, Vorbereitung der Oberfläche bei Eisen und Stahl für Schutzüberzüge, Ölfarben und Lacke, Zelluloseesterlacke, bituminöse Anstriche, Deckschichten, Kunstharze, Vinylpolymerisate, Emaillieren, Phosphat — u. ä. Verfahren, chemische und elektrochemische Metallfärbungen, elektrolytische Metallniederschläge, Oberflächenschutz des Aluminiums und der Aluminiumlegierungen durch Oxydschichten, Beizen von Nichteisenmetallen.

Ein ausführliches Register beschließt das Buch, welches vom Verlag hervorragend ausgestattet ist. Man kann dieser modernen Darstellung über den Korrosionsschutz nur die weiteste Verbreitung wünschen.

Friedrich Müller (Dresden).

Funktion und graphische Darstellung. Von Dr. Walther Lietzmann. 199 Seiten mit 99 Figuren. (Breslau 1925, Verlag Ferdinand Hirt.) Preis brosch. RM 4.50, geb. RM 6.—.

Der bekannte Schulmann, der Herausgeber der mathematisch-physikalischen Bibliothek, füllt hier eine Lücke der Lehrbuchliteratur aus. Er bringt unter Vermeidung infinitesimaler Methoden eine knappe, auch dem Laien verständliche Darstellung des für die mathematische Behandlung von Problemen der Naturwissenschaften und des Wirtschaftslebens wichtigen Funktionsbegriffs.

Nachdem an Hand statistischer Daten die anschauliche Vergleichung von Größen gezeigt wurde, wird die graphische Darstellung an praktischen Beispielen erläutert und an ihr der Funktionsbegriff erklärt. Die Behandlung der Probleme erfolgt meist graphisch. Anderseits wird aber dem Leser auch vor Augen geführt, daß die graphische Behandlung den Funktionsbegriff nicht in seiner vollen Tiefe darstellt; es wird an Hand von $(-1)^x$ die Existenz von „pathologischen" Funktionen angedeutet.

Die Auswahl der betrachteten speziellen Funktionen (lineare, rationale ganze und gebrochene, algebraische, goniometrische, exponentielle und logarithmische) erfolgt mit Rücksicht auf ihre praktische Verwendbarkeit.

Schließlich wird der Funktionsleitern und der Rechenschieber Erwähnung getan und von den

Grundgedanken der Nomographie, des neuesten Zweiges der angewandten Mathematik, ein Begriff gegeben. H. Sirk (Wien).

Photographische Meßtechnik. Von Dr. Leopold Fink-Wien. 227 Seiten mit 174 Bildern. (München und Berlin 1940, Verlag R. Oldenbourg.) Geb. RM 11.50.

In dem Begriff Photographische Meßtechnik werden vom Verf. L. Fink alle Verfahren der photographischen Aufnahmen zusammengefaßt, deren Zweck nicht die Gewinnung eines Bildes an sich ist, sondern die eines zur Auswertung im weitesten Sinne geeigneten Bildes. An die Stelle der Beobachtung eines Vorgangs mit dem Auge trat im Laufe der letzten 75 Jahre die photographische Festlegung von solchen Zuständen, Erscheinungen und Bewegungsvorgängen, die durch außergewöhnliche Kürze und von Gegenständen, die durch ihre äußerst geringen Dimensionen sich der genauen Beobachtung entziehen, schließlich von schwächsten Leuchterscheinungen, deren Lichtmenge zwar die photographische Platte zu addieren vermag, nicht aber das menschliche Auge. Verf. widmet die erste Hälfte des Bandes (mit 97 Abbildungen) den photographischen Grundlagen des Bildes, den Typen der photographischen Objektive, den photographischen Aufnahmegeräten in guter systematischer Gliederung und dem Aufnahmematerial (mit mannigfaltigen praktischen Hinweisen). Die zweite Hälfte bringt in vier Kapiteln mit weiteren 75 sorgfältig ausgewählten modernen Abbildungen die Hauptanwendungsgebiete der messenden Photographie: die photographische Registrierung, die Zeit- und Wegmessung, die Längen- und Ortsbestimmung und die photographische Photo- und Thermometrie. Unter den Zitaten vermißt Ref. bei der Photogrammetrie die Namen der Vorkämpfer Th. Scheinpflug, C. Pulfrich, E. v. Orel, W. Bauersfeld und O. v. Gruber. — Das Werk zeugt von einem außerordentlich weiten Überblick und von jahrzentelanger Erfahrung des Verfassers. F. Löwe (Jena).

Beiträge zur Kälte- und Lebensmitteltechnik. Vorträge gehalten auf dem Fortbildungskursus im Januar und Februar 1940 unter wissenschaftlicher Leitung von Prof. Dr.-Ing. R. Plank, VDI, Karlsruhe. 188 Seiten mit Abbildungen. (Berlin 1940, VDI-Verlag.) Ohne Preisangabe.

Jeder der 30 Vortragenden, unter denen sich Mitglieder des Reichsministeriums für Ernährung und Landwirtschaft, des Reichsinstituts für Lebensmittelfrischhaltung in Karlsruhe, deren Zweigstelle für Seefische in Wesermünde, ferner Nahrungsmittelchemiker, Botaniker, Konstrukteure von Gefrier- und Beförderungsanlagen befinden, gibt hier einen Überblick über sein Schaffensgebiet. R. Heiss zeigt, wie die Karlsruher Befunde von 1933 zeigten, daß ein Gefrieren des Fleisches (auch der Fische) bei — 15° C besser sei als ein solches dicht unter 0° C. Eine Revision der Wasserentziehungstheorie wurde dadurch notwendig. Beim Lagern im Frost ist mit einer fortschreitenden Denaturierung des Eiweißes zu rechnen. Bei der gefrorenen Butter kommt eine Dispergierung der Enzyme im Sinne von Nord in Betracht. Die Gefriergeschwindigkeit bestimmt die Anzahl und Größe der Eiskristalle. Aber letztere hat viel weniger Bedeutung, wie man früher glaubte. Das Wachsen der Kristalle beim Lagern, besonders auch unter dem Einfluß von Temperaturschwankungen bestätigt K. Paech auch an Obst. Dieser geht auch auf Unterkühlungserscheinungen ein. Auch Vitamine und Fermentwirkungen werden eingehend behandelt.
R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe. Von Dr. Hermann Ebert. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft Heft 1.) VI, 64 Seiten mit 34 Abbildungen. DIN. (Braunschweig 1940, Verlag Friedrich Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 4.50.

Diese neue Sammlung wird in kleineren Heften jeweils das Wichtigste zusammenfassen, was auf einem engeren Gebiet der Naturwissenschaft und Technik als Verfahren oder Meßmethode angewendet werden kann. Bei der guten Auswahl und dem Verzicht auf die Wiedergabe von Nebensächlichem läßt dieses erste Heft eine wesentliche Bereicherung des Schrifttums durch diese Sammlung erwarten. Mechanische, optische, Röntgenverfahren usw. zur Messung der Wärmeausdehnung werden hier beschrieben und abgebildet. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

10 Jahre Geologisch-Paläontologisches Institut Halle a. d. S. Von Johannes Weigelt. 46 Seiten. (1939.) Ohne Preisangabe.

Das in diesem Zeitraum von Weigelt geleitete Institut ist am bekanntesten geworden durch die Bearbeitung der staunenerregenden tertiären Funde in der Braunkohle des Geiseltals. Die neuen Bergungsverfahren der Fossilien bedienen sich so vieler kolloidchemischer Hilfsmittel, daß einmal ein Sammelreferat in der Kolloid-Zeitschrift darüber gerechtfertigt wäre. Von den 327 hier aufgeführten Veröffentlichungen von Weigelt und seinen Mitarbeitern betreffen jedoch die meisten andere Gebiete. Darunter sind kolloidchemisch wohl die wichtigsten die aus dem bodenkundlichen Laboratorium von Laatsch, der erkannte, daß neben dem Ionenaustausch auch der Bau und die Stabilität der Tonteilchen in Rechnung zu setzen sei. Seine Untersuchungen über künstliche Verwitterung lassen noch viel Wichtiges erwarten. — Das Heft wird auf Wunsch kostenlos gesandt.
R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Wirkung und Anwendung der unorganischen Arzneistoffe. Von Prof. Dr. Hugo Schulz-Greifswald. 3. Aufl. 348 Seiten. (Berlin 1940, Karl F. Haug Verlag.) Preis brosch. RM 10.60; geb. RM 12.—.

Hugo Schulz ist der, welcher Mitte der achtziger Jahre das „Biologische Grundgesetz" von Rudolf Arndt in eine brauchbarere Form gebracht hat. Was er in der ersten dieser Vorlesungen über gegensätzliche Wirkungen von kleinen und größeren Gaben, über die Bedeutung der Reizstärke, über den Unterschied der Reizempfänglichkeit der Versuchstiere und der Menschen, und was er schließlich von den vielleicht noch größeren Unterschieden der Reizempfänglichkeit des gesunden und des kranken Menschen sagt, das ist auch jetzt noch sehr lesenswert, nicht nur aus geschichtlichen Gründen. Die letztere Einstellung muß dagegen unbedingt vorherrschen, wenn man sich an die Lektüre der anderen Abschnitte heranmacht. Denn geschrieben sind sie lange Zeit vor dem Aufkommen des Salvarsans, das nur im Nachwort erwähnt und abfällig beurteilt wird. Von der (1906) von

J. Stumpf eingeführten Therapie bei Darmkatarrhen mit Bolus alba heißt es, ebenfalls im Nachwort: Die Adsorptionstheorie „spricht für die Gläubigkeit und Einbildungskraft der Autoren". So wird auch beim Argentum Credé das kolloidchemisch bedeutsame noch nicht erfaßt.

Schulz ist auch bekannt durch seine Arbeiten über die pharmakologischen Wirkungen der Kieselsäure. Was er von schädlichen Wirkungen berichtet, überwiegt bei weitem. Nur fehlt noch die Silikose.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Wirkung und Anwendung der deutschen Arzneipflanzen. Von Prof. Dr. Hugo Schulz-Greifswald. 3. Aufl. 310 Seiten. (Berlin 1940, Karl F. Haug Verlag.) Preis brosch. RM 10.60; geb. RM 12.—.

Besonders zu Zeiten, da eine Einstellung auf einheimische Rohstoffe naheliegt, ist dieses reichhaltige Werk über die offizinellen und nichtoffizinellen deutschen Arzneipflanzen so wertvoll, daß ich mich dem Urteil des Pharmakologen Flury anschließe: „Dieses Kräuterbuch in neuzeitlichem Gewand enthält eine unerschöpfliche Fülle von wertvollem Material für Medizin und Naturwissenschaften."

Demgegenüber bedeutet es nicht viel, wenn von kolloidchemischer Seite hier und da kleine Einwendungen gemacht werden können. So gilt nicht mehr der Satz: „Von einer rein oberflächlichen Wirkung der Gerbsäure ist therapeutisch nie etwas zu erhoffen." Denn die Wirkungen dieses und einiger anderer Gerbemittel auf die Haut im Sinne von R. Jäger brauchen nicht über die Gefäßwandungen zu laufen, die Schulz allein beachten will. Und die nur darmlöslichen Überzüge über Pillen oder Kombinationen wie Tannalbin haben doch mehr Bedeutung erlangt, als es Schulz zur Zeit der Niederschrift ahnte. Bei einer weiteren Auflage würde sich an solchen Stellen doch eine Überarbeitung empfehlen.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Salben und Salbengrundlagen. Ein Leitfaden für Ärzte und Apotheker. Von Dr. H. v. Czetsch-Lindenwald und Dr. F. Schmidt-La Baume. Mit einem Beitrag „Die Aufgaben der Arbeitsschutzsalben" von R. Jäger. VI, 240 Seiten mit 36 Abbildungen. (Berlin 1939, Verlag Julius Springer.) Preis brosch. RM 16.80, geb. RM 18.—.

Eine wirklich umfassende Behandlung dieses Gebietes, dessen Kenntnis für den Arzt, Apotheker und für die pharmazeutische Industrie von großer Bedeutung ist. Der Hauptteil entstand durch gemeinsames Wirken eines Pharmakognosten, der in der chemischen Großindustrie tätig ist, und eines Dermatologen, der große Krankenhauserfahrung besitzt. Manche der Mittel mögen zeitweise nicht in unbeschränktem Maße zur Verfügung stehen. Bei der Suche nach Ersatzmitteln ist es aber notwendig, die Eigenschaften der Vorbilder zu kennen.

Abschnittüberschriften wie „Emulsionen" (darunter auch „Mischtypen Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl-Emulsionen"), „In welchen Fällen wird Resorption oder Diffusion und wo Penetration oder Invasion verlangt?", „Wann soll eine entquellende oder gerbende Wirkung erreicht werden", ferner die Ausführungen über Diffusionen an Modellen, über osmotische Wirkungen usw. zeigen an, daß auch der kolloidchemische Teil gründlich behandelt ist.

Im Anhang beschränkt sich der Leiter einer Abteilung für Hautumweltforschung hauptsächlich auf eine Oberflächenhistologie der (glatten und rauhen) Haut, da viel von seinen grundlegenden Arbeiten über Salben und Verwandtes schon im Hauptteil aufgenommen ist. Aber auch hier finden sich noch Abschnitte über „Benetzung" sowie „Quellung und Entquellung". R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Prüfung und Bewertung elektrotechnischer Isolierstoffe. Von Rudolf Nitsche und Gerhard Pfestorf. VII, 329 Seiten, mit 190 Abbildungen. (Berlin 1940, Julius Springer.) Preis RM 33.—, geb. RM 34.80.

Wie Verff. einleitend betonen, soll das vorliegende Buch dem Prüftechniker zu den Prüfbestimmungen des VDE Hinweise und Erklärungen geben. Diesem Zweck ist der Aufbau der Abhandlung unterstellt. Es werden einführend die technisch wichtigen Isolierstoffe in einer kurzen Übersicht hinsichtlich ihrer Herkunft und ihres chemischen Aufbaues charakterisiert, um auch dem chemisch nicht Vorgebildeten einen Einblick des ihm zur Prüfung vorgelegten Materials zu vermitteln. Es werden dann die Aufgaben und Grenzen der Prüfungen umrissen, welche für die Beurteilung technischer Fabrikate dienen. In Einzeldarstellungen erfolgt nun die Schilderung der gebräuchlichen Prüfverfahren, wobei in umfassender Weise nahezu alle augenblicklich üblichen Verfahren einschließlich der im Ausland geläufigen genannt werden. Erwähnt seien die großen Gruppierungen in der Einteilung dieses Kapitels: Prüfung über chemische Zusammensetzung, Verarbeitung (Formgebung), physikalisches und chemisches Verhalten; im letzteren Abschnitt werden die optischen, thermischen, elektrischen, mechanischen und chemischen Prüfverfahren eingehend durchgesprochen. Nach einer theoretischen Erörterung und Besprechung der Apparaturen sowie einer großen Zahl von praktischen Beispielen sind die zahlreichen Literaturhinweise zu erwähnen, die bei weitergehender Fragestellung eine schnelle Orientierung ermöglichen. Für den im Betriebslabor Tätigen wird das Buch als wertvolles Nachschlagewerk dienen.

Ueberreiter (Berlin).

Kautschuk. Von Dr. Sandvo Limbach. (Roh- und Werkstoffe. Gewinnung, Verarbeitung und wirtschaftliche Nutzung. Herausgegeben von Dr. Sandvo Limbach.) 98 Seiten mit 29 Abbildungen und 5 Tafeln. (Leipzig 1939, Verlag J. J. Arndt.) Preis geb. RM 1.80.

Wie es im Vorwort heißt, hatte sich der Verf. die Aufgabe gestellt, den Weg des Roh- und Werkstoffes Kautschuk unter Benutzung der Lehrvorlage „Kautschuk" der deutschen Arbeitsfront in kurzen Zügen darzustellen und dabei vor allem dem Nicht-Techniker Wesentliches zu vermitteln.

Eine knappe Schilderung zeigt den Weg der Kautschukgewinnung und Verarbeitung von einst und jetzt. Es folgt eine Übersicht über die wirtschaftlich wichtigen Kautschukpflanzen sowie Kautschuksorten. Eingehend wird die Bedeutung des Kautschuks in der Weltwirtschaft und der Drang nach Rohstoff-Freiheit Deutschlands besprochen, unter Hinweis auf den Ausbau der Altgummiregeneration sowie der Entwicklung des synthetischen Kautschuks.

Recht anschaulich ist die Herstellung des Buna-Kautschuks geschildert sowie eine kurze Charakterisierung seiner einzelnen Sorten gegeben.

Abschnitt D gibt eine eingehende Beschreibung der deutschen Kautschukwirtschaft sowie die wich-

tigsten Anordnungen der Reichsstelle für Kautschuk wieder, Abschnitt E bringt eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten wissenschaftlichen und technischen Fachausdrücke, Abschnitt F eine solche der wichtigsten Stichworte.

Zahlreiche Werkphotos aus führenden Werken der deutschen Kautschukindustrie sowie der chemischen Großindustrie (I. G. Farben) illustrieren das seinen Zweck erfüllende Bändchen.

F. Kirchhof (Mannheim).

Jahrbuch Heyden, Bd. 11, 1939. 192 Seiten mit 31 Tafeln. (Radebeul-Dresden 1940, Chem. Fabrik v. Heyden.) Ohne Preisangabe.

Wieder bringt das Jahrbuch eine ganze Reihe von Tafeln, auf denen kolloidchemische Instrumente und die damit erzielbaren Versuchsanordnungen wiedergegeben sind. Da ist z. B. eine automatische Registriervorrichtung zur Messung der Quellfähigkeit von Schutzkolloiden, ein Kalorimeter zur Messung von Reaktionswärmen der Gele, ein Apparat zur Mikroelektroanalyse zur Feststellung des Metallgehaltes sehr verdünnter Sole vor der ultramikroskopischen Untersuchung, ein Schüttelsieb, das 29 000 Maschen/qcm hat, usw.

Außer den zahlreichen Referaten über die Abhandlungen, welche über die großenteils kolloiden Heilmittel der Fabrik erschienen sind, enthält das Jahrbuch diesmal einen Originalaufsatz: Dr. Richard Müller führt in die Bedeutung der Oberflächenspannung in Biologie und Medizin ein. (Expit als oberflächenaktives Expektorans.) Unter den 23 Tafeln, welche den Aufsatz noch leichter verständlich machen, findet sich eine farbige, welche verdienen würde, einmal in den zweiten Band von Wo. Ostwald, „Licht und Farbe in Kolloiden", aufgenommen zu werden. Sie stellt den Umschlag einer gelben wässerigen Lösung von Thymolsulfophthalein in Rot dar, wenn man daraus durch Schütteln mit Benzol eine Emulsion herstellt. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Chemiker kämpfen für Deutschland. Von Walter Greiling. Mit einem Vorwort von Dr. Claus Ungewitter. 86 Seiten. (Berlin 1940, Wilhelm Limpert-Verlag.) Preis kart. RM 1.—.

Das frisch geschriebene Buch berichtet in anschaulichster Weise von all dem, was die Chemie für die Sicherung des Vaterlandes geleistet hat: Munition und Waffen, Düngesalze und Rohstoffe, Benzol und Kautschuk, Heilfarben und Vitamine, Erntesicherung und vieles andere. Ein Ehrenbüchlein für die Chemie, weiter Verbreitung wert. A. Neuberg (Dresden).

Patent-Teil.

Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit bituminöser Bindemittel (Patentübersicht).

Von Walter Becker (Hamburg). (Eingegangen im August 1940)

Eine der wichtigsten Voraussetzungen dafür, daß bituminöse Bindemittel (Bitumina, Asphalte und Teere) ihren Zweck, Mineralstoffe miteinander zu verkitten oder Bauwerke mit einem schützenden Film zu überziehen, erfüllen können, ist eine genügende Haftfestigkeit dieser Stoffe. Diese ist bedingt durch die Adhäsion der Bindemittelmoleküle an den jeweils vorhandenen Unterlagen, während für das Bindevermögen an sich die Kohäsion der einzelnen Bindemittelmoleküle unter sich, ausgedrückt durch die Zähigkeit (Viskosität) und Dehnbarkeit (Duktilität) verantwortlich ist.

Bei Bindemitteln, die bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssig bis fest sind, infolgedessen heißflüssig aufgetragen werden und durch Abkühlung schnell wieder in den ursprünglichen Zustand übergehen, wird die Forderung einer genügenden Haftfestigkeit in den meisten Fällen erfüllt sein, zumal hierbei Voraussetzung ist, daß die zu überziehenden Flächen trocken sind, was z. B. bei Straßenbaumischungen durch Erhitzen der Gesteinsstoffe erreicht wird. Anders liegen die Verhältnisse, wenn die bituminösen Stoffe kaltflüssig als Lösungen aufgetragen werden, und der bindende Zustand erst nach einiger Zeit, nachdem das Lösungsmittel zum größten Teil verdunstet ist, eintreten kann. Bei Wassereinwirkung besteht hier die Möglichkeit, daß das Bindemittel von den zu überziehenden Flächen verdrängt wird und sich infolge seiner Oberflächenspannung zusammenzieht. Eine gleichmäßige Verkittung bzw. ein ausreichender Oberflächenschutz ist dann natürlich in Frage gestellt. Zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Teeren und kaltflüssigen Bitumensorten (Verschnittbitumen und Bitumenlösungen) ist deshalb eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden, die ihren Niederschlag in der Patentliteratur gefunden haben und nachstehend besprochen werden sollen. Die Verbesserung soll in den meisten Fällen durch einen geringprozentigen Zusatz besonderer Stoffe erzielt werden, die das Verhalten der Bindemittel in der angegebenen Richtung beeinflussen, ohne die sonstigen Eigenschaften wesentlich zu verändern. Die Zugabe erfolgt entweder zum Bindemittel oder die zu überziehenden Flächen, z. B. die Gesteine bei Straßenbaumischungen, werden zuvor mit einer Lösung der vorgeschlagenen Mittel behandelt. Das letztere Verfahren kann im gewissen Sinne auch als ein Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften der Gesteine für die Umhüllung mit bituminösen Stoffen aufgefaßt werden, wenn es sich letzten Endes auch hier um eine Beeinflussung der Bindemittel selbst handelt, da diese Zwischenschichten sich bei der Mischung zunächst einmal im Bindemittel bzw. im enthaltenen Lösungsmittel auflösen werden.

Eine Verbesserung der Haftfestigkeit bezweckt anscheinend schon das DRP. 394107 (Sudfeldt & Co.) vom 25. November 1921, das sich mit der Herstellung von künstlichem Stampfasphalt befaßt. Dem Bitumen werden Naphthensulfosäuren oder deren Alkalisalze zugesetzt. Es nimmt Bezug auf ein früheres Verfahren, bei dem Alkalisalze sulfonierter Fettsäuren, insbesondere der Rizinusölsulfosäure verwendet werden. Die Wetterbeständigkeit von Teer wird nach DRP. 400058 (Arthur Sutter) verbessert, indem man diesem 1—5 Proz. Rohmontanwachs zusetzt. Die Lebensdauer so behandelter Straßen und Dächer soll wesentlich größer sein. Montanwachs als Zusatz zu Verschnittbitumen wird auch erwähnt in dem Franz. P. 772201 und dem Brit. P. 429548 (N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij). Es wird angegeben, daß das Umhüllungs- und Haftvermögen bituminöser Straßenbauöle in Gegenwart von Wasser dadurch wesentlich verbessert werden kann, daß denselben geringe Mengen hochmolekularer, verseifbarer bzw. neutralisierbarer, meist fester oder halbfester organischer Stoffe, wie feste Fettsäuren, z. B. Stearinsäure, oder solche Bestandteile enthaltende Substanzen, wie Montanwachs, Karnaubawachs, harte Harze oder saure Oxydationsprodukte von Paraffin, fetten Ölen, Wachsen, Harzen u. dgl., oder aus diesen Oxydationsprodukten abgeschiedene, insbesondere Oxysäuren enthaltende Fraktionen oder andere Oxysäuren enthaltende Stoffe einverleibt werden. Die Menge der genannten Stoffe beträgt gewöhnlich nicht mehr als einige Zehntel Proz. bis 2 Proz. und bleibt im allgemeinen unter 5 Proz. Die entsprechende deutsche Anmeldung N 34985 ist nicht zur Erteilung gekommen, ebenso die österreichische Anmeldung A 3311/34 und die ungarische Anmeldung P 8223. Auch auf die deutsche Pat.-Anm. V 29198 (Grete Versen), nach der einem Straßenteer zur Verbesserung der Haftfestigkeit Montanwachspech zugesetzt werden soll, ist ein Patent nicht erteilt worden.

Eine kalteinbaufähige Straßenbaumasse, bei der das Bindemittel vom Wasser nicht verdrängt wird, erhält man nach dem Franz. P. 791864 (De Jydske Skaervefabriker) durch Zumischen geringer Mengen trockener Huminsäure oder huminsäurehaltiger Stoffe, wie z. B. gemahlener Braunkohle oder Torf. (Deutsche Pat.-Anm. J 52296). Nach der deutschen Pat.-Anm. 101705 (Rütgerswerke A.-G.) wird ein wasserbeständiges teerumhülltes Gestein erzielt, wenn der zur Umhüllung verwendete Steinkohlenteer einen Gehalt von höchstens 5 Proz., durchschnittlich 2 Proz. an rohem Braunkohlenteer besitzt.

Eine starke Erhöhung der Benetzungsfähigkeit, die das Arbeiten mit feuchtem und verstaubtem Gesteinsmaterial gestattet, wird nach DRP. 572640 (Amber Size und Chemical Company Ltd.) dadurch erreicht, daß man Teeren 3—20 Proz. der bei der destruktiven Destillation rezenter oder fossiler animalischer Stoffe anfallenden Öle, wie Dippelsöl, Teeröl, Knochenöl oder Schieferöl zumischt. Als wirksame Bestandteile dieser Öle werden zyklische und heterozyklische Stickstoffbasen, Pyridine u. ä. und Oxyverbindungen angegeben. Gleichzeitig wird der Flüssigkeitsgrad erhöht, so daß in der Kälte gearbeitet werden kann. Dieselben Stoffe werden nach DRP. 573696 der gleichen Anmelderin zu demselben Zweck auch Petrolpechen und Asphalten zugesetzt. (Entsprechende Brit. P. 355937 und 356003.) Stickstoffhaltige Verbindungen von der Art der Pyridine werden ebenfalls nach dem Franz. P. 719912 (Ernst Hugo Sarg & Co.) zusammen mit anderen Lösungsmitteln Teeren und Teer—Bitumen-Mischungen beigegeben, um die Mischbarkeit mit feuchtem Splitt zu ermöglichen.

Dippelsöl bzw. das aus Dippelsöl isolierte Basengemisch wird zur Verbesserung der Haftfestigkeit bituminöser Bindemittel an Gesteinen nochmals in der noch nicht erledigten deutschen Pat. Anm. R 93021 (Dr.-Ing. W. Riedel) vorgeschlagen. Ganz allgemein werden organische, in Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in dem Bindemittel lösliche Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe, z. B. höhere Amine, Homologe des Anilins, Pyridins usw. und gegebenenfalls organische Säuren als Haftfestigkeitsverbesserer genannt. Organische Derivate des Ammoniaks, die mindestens einen lipophilen Rest aufweisen, oder analoger vom Phosphor, Arsen, Antimon oder Schwefel abgeleiteter Verbindungen als „Haftvermittler" bei der Anwendung bituminöser Bindemittel für feste Stoffe beansprucht das Brit. P. 472632 (G. W. Johnson für I. G. Farbenindustrie A. G.), das identisch mit der deutschen Pat.-Anm. I. 53819 (I. G. Farbenindustrie A. G.) ist, die sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Straßenbaustoffen durch Vermischen von Gesteinsanteilen, bituminösen Bindemitteln und geringen Mengen derselben Zusätze bezieht. Genannt werden Amine (Laurylamin), Derivate des Ammoniaks, die mehrere Substituenten am Stickstoff tragen, besonders Verbindungen, die sich vom 5-wertigen Stickstoff ableiten, wie quaternäre Ammoniumverbindungen mit mindestens einem lipophilen Rest und analoge vom Schwefel und Phosphor abgeleitete Verbindungen, beispielsweise: das quaternäre Ammoniumchlorid, in dessen Molekül an das Stickstoffatom 2 Methyl-, 1 Benzyl- und 1 Laurylgruppe gebunden sind, sowie die entsprechenden Verbindungen, die statt der Benzylgruppe eine weitere Methylgruppe oder eine Äthyl- oder Oxyäthylgruppe, oder an Stelle der Laurylgruppe eine Oleyl- oder Stearylgruppe o. dgl. enthalten, Verbindungen vom Typ des Dimethyloxyäthyldodezylammoniumhydroxyds und des Ölsäureesters des Benzyldiäthyloxyäthylammoniumchlorids, ferner Trimethylaurylphosphoniumchlorid und Diäthyloleylsulphoniumhydroxyd. Stickstoffhaltige Basen und polymerisierte oder vulkanisierte Triglyzeride als Zusätze schützen auch das Brit. P. 389280 und das Austral. P. 2866/31 (Ch. Fr. Broodhead).

Die Anwendbarkeit von Asphalten und Teeren bei Vorhandensein von feuchten Flächen wird nach Schweiz. P. 149342 (Dr. C. A. Agthe), ferner dadurch erreicht, daß diesen ein in Wasser teilweise oder ganz lösliches leichtflüchtiges Lösungsmittel, wie Alkohol oder Azeton, zugesetzt wird. Für den gleichen Zweck wird Alkohol in dem Franz. P. 782876 (O. A. Hubert und P. Lambert) beansprucht, in dem Brit. P. 421269 (Eugène Ronault) Aminoalkohol und Aminophenol. Zur Erzielung einer besseren Haftung flüssiger Asphalte, die als Straßenbaumaterialien oder Anstriche mit feuchten Flächen in Berührung kommen, schlägt das USA. P. 1992240 (S. S. Sadtler) den Zusatz von geringen Mengen Gummiharz und Paraffin vor, da schon $^1/_2$ Proz. des ersteren die Oberflächenspannung um 29 Proz. herabsetzt.

Ein Bindemittel, das auch bei Anwesenheit von Feuchtigkeit gut haftet, wird nach Brit. P. 134878

(E. Ch. Robert Marks) erhalten, wenn Asphalt mit einem Mineralöl, das zuvor mit Sauerstoff geblasen wurde, gefluxt wird. Der Mischung wird außerdem Guttapercha oder Balata zugesetzt. Eine Steigerung der Benetzungs- und Bindefähigkeit von Bitumen und Teeren, die in Form von Dispersionen und Lösungen verwendet werden können, wird nach DRP. 626973 und DRP. 627606 (Dr. F. Jacobsohn) dadurch erreicht, daß man die zu verbessernden Stoffe bei mäßig hohen Temperaturen mit Luft oder Sauerstoff behandelt und gleichzeitig Schwefelsäure — bis 3 Proz. — hinzusetzt. Geringe Zusätze von fetten Ölen, Harzseifen, Peroxyden und den als Sikkative in der Anstrichtechnik verwendeten und gleichartig wirkenden Stoffen beeinflussen und beschleunigen die Vorgänge erheblich. Bei dieser Behandlung bilden sich vorzugsweise hochmolekulare Karbonsäuren, Oxykarbonsäuren und auch schwefelhaltige Säuren, ferner durch inneren Ringschluß und durch Polymerisation Laktone. Von diesen Stoffen setzen besonders die Karbonsäuren, Oxykarbonsäuren und schwefelhaltigen Säuren die Netzfähigkeit der bituminösen Stoffe in erheblichem Maße herauf, so daß gerade feuchter und an der Straße gelagerter Splitt besonders gut benetzt wird.

Emulgierend wirkende Stoffe, wie Ölseifen, Harzseifen, Sulfitablauge u. dgl. werden nach DRP. 572196 (Paul Lechler) heißflüssigen bituminösen Massen zugesetzt, um die Haftfestigkeit auf feuchten Straßenflächen zu erhöhen. In den Beispielen werden Mischungen von 90 Teilen Teer mit 10 Teilen Leinölkalkseife und 90 Teilen Bitumen mit 10 Teilen Wollfettkalkseife angegeben. Zur Veredelung von Straßenteeren nennt das DRP. 597708 (Bruno Peckie) verseiftes und darauf überfettetes Naturharz, insbesondere Kolophonium, das zur Behebung der sich durch die Feuchtigkeit ergebenden Nachteile bei Oberflächenbehandlungen zugesetzt wird. Zusätze von Seifen zu bituminösen Mischungen, insbesondere kaltflüssigem Verschnittbitumen oder kalteinbaufähigen Mineralaggregaten erwähnen zahlreiche USA.-Patente. Die Seifen werden entweder den Bindemitteln zugesetzt oder die Mineralstoffe werden zuvor mit einem Öl, das die Seife gelöst enthält, vorbehandelt. Verwendet werden Seifen aus Ölsäure, teilweise neutralisiert mit Ammoniak (USA. P. 1674523, S. S. Sadtler), Fettsäuren, teilweise neutralisiert mit Alkali (USA. P. 2049772, D. M. Hepburn und S. S. Sadtler), Seifen aus sulfonierten Fettsäuren, die halbneutralisiert sind (USA. P. 1969904 S. S. Sadtler), öllösliche Fettsäuren, die mit Kalk wasserunlösliche Seifen bilden (USA.-P. 1868221, S. S. Sadtler und USA. P. 1887518, S. S. Sadtler), ferner Aluminiumseifen der Ölsäure (USA. P. 2177568, James M. Johnson), der Stearinsäure (USA. P. 2023068 H. W. Flood) und andere wasserunlösliche Metallsalze von organischen Säuren (USA. P. 2110892, S. S. Sadtler und W. H. Field). In allen Fällen scheint es hier darauf anzukommen, daß freie Öl- oder Fettsäuren im Überschuß vorhanden sind, die mit den Mineralstoffen reagieren können.

Schwermetallsalze organischer Säuren von hohem Molekulargewicht in Mengen von etwa 1 Proz. zu Verschnittbitumen zugesetzt, verbessern das Umhüllungsvermögen an feuchten Gesteinen nach Franz. P. 806932 (N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij). Genannt werden Eisenresinat, Eisennaphthenat, Bleilinolat, Zinkstearat, Kupfer-, Nickel-, Kobaltoleat und ähnliche Verbindungen, gegebenenfalls bei gleichzeitiger Zugabe von 5 Proz. Portlandzement. Nach Franz. P. 810494 (N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij) können auch wasserlösliche Eisensalze (Eisensulfat, Eisenchlorid u. ä.) verwendet werden. In diesem Falle wird vorzugsweise das Gestein mit der wässerigen Lösung vorbehandelt, getrocknet und dann mit Verschnittbitumen umhüllt. Das vorherige Mischen von Gestein mit einem Öl, das 5 Proz., besser 10—20 Proz. Metallseife enthält, und die nachträgliche Zugabe von Bindemittel ohne Zusatz von Seife beansprucht das Franz. P. 826789 (Standard Française des Petroles). In den Franz. P. 826788 und 832683 (Standard Française des Petroles) ist angegeben, daß es genügt, den bituminösen Lösungen Oxyde der Schwermetalle oder alkalischen Erden zuzufügen, die dann mit den enthaltenen Säuren oder Phenolen der Bitumina bzw. Teere unter Bildung von Metallnaphthenaten oder -phenolaten reagieren. Die zur Absättigung der zugesetzten Metalloxyde, z. B. PbO, notwendigen Säuren können auch durch Oxydation mit Luft im Bitumen selbst erzeugt werden, oder die Säuren bzw. bei Teeren die Phenole werden nachträglich zugemischt.

Unter den als Zusätze angegebenen Verbindungen scheint 2 Gruppen eine besondere Bedeutung zuzukommen. Es sind dies:

1. Die Schwermetallsalze organischer Säuren von hohem Molekulargewicht,
2. Verbindungen, die polare Gruppen, z. B. —COOH, —OH oder —NH_2 enthalten.

Besonders bei den letzteren genügen schon Zusätze von geringen Mengen, oft Zehntelprozenten, um eine ausreichende Haftfestigkeit der Bindemittel auch bei feuchtem Gestein und geringer Viskosität sicherzustellen. Über die Ursache der haftfestigkeitserhöhenden Wirkung von Montanwachs, das in der Praxis in großem Umfange angewandt wird, hat Grader[1]) Untersuchungen angestellt. Die Erhöhung der Haftfestigkeit wird durch den Gehalt an freien hochmolekularen gesättigten Fettsäuren verursacht. Gleichzeitig wurden die hochmolekularen Wachsalkohole, die aber im freien Zustand im Montanwachs nicht vorkommen, als außerordentlich wirksam erkannt, während die Ester wirkungslos sind. Nach Vellinger[2]) erwies sich in Gegenwart von Schwefel chlorierte Ölsäure als außerordentlich aktiv, was ebenfalls als ein Beweis für die haftfestigkeitssteigernden Eigenschaften hochmolekularer gesättigter Fettsäuren angesehen werden kann. Bei den Schwermetallsalzen organischer Säuren scheint es auf die Art der Säuren weniger anzukommen, während die verwendeten Metalle von Bedeutung sind. So haben sich Bleisalze als besonders wirksam erwiesen. Durch den Zusatz von Alkaliseifen dürfte nur die Benetzungsfähigkeit, nicht aber die Haftfähigkeit erhöht werden, sofern nicht freie Säuren im Überschuß vorhanden sind.

[1]) Grader, Asphalt u. Teer **1940**, Heft 12.

[2]) Vellinger, Rev. petrolifère **1939**, 346.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

September 1940

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Tagesnachrichten

Berlin. Von der Auerforschungsstiftung sind folgende 4 Preisaufgaben gestellt worden: 1. Der Wirkungsgrad des Gasglühlichtes ist zu erhöhen. — 2. Die technischen Einrichtungen der bekannten Gasleuchten (einschl. der Glühkörper) sind zu verbessern. — 3. Für Thorium oder Thoriumverbindungen ist ein neues wirtschaftlich wertvolles Anwendungsgebiet zu finden. — 4. Für Thorium ist ein schnellanalytisches Mikro-Bestimmungsverfahren zu finden, bei dem die Anwesenheit von anderen seltenen Erden nicht stört. Eine Meßgenauigkeit von etwa 1 Gewichtsprozent wird gefordert. — Für die Lösung der ersten Aufgabe sind Preise in der Höhe bis zu insgesamt RM 10000.—, für die zweite Aufgabe bis zu insgesamt RM 5000.—, für die dritte Aufgabe bis zu insgesamt RM 10000.—, für die vierte Aufgabe bis zu insgesamt RM 2000.— ausgesetzt worden. — An dem Preisausschreiben sind alle Reichsbürger im Sinne der Nürnberger Rassengesetze teilnahmeberechtigt. — Die Bewerber behalten alle Rechte an ihrer Arbeit. Nicht ausgezeichnete Arbeiten werden spätestens innerhalb von 3 Monaten nach Verkündung des Ausschreibungsergebnisses zurückgegeben. — Die Einreichung der Lösungen der vier Preisaufgaben soll bis zum 31. Dezember 1941 erfolgen. Das Ergebnis wird öffentlich bekanntgegeben. Weitere Auskünfte über Einzelheiten gibt das Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24.

Der Deutsche Normenausschuß hat folgende Normen neu herausgegeben (Beuth-Vertrieb, Berlin SW 68, Stückpreis —.75 ausschl. Versandkosten): Laboratoriumsgeräte. DIN 12570 Glasgeräte, Trichterrohr; Ersatz für DIN DENOG 29. DIN 12571 Glasgeräte, Sicherheitsrohr; Ersatz für DIN DENOG 29 (Träger: DECHEMA). — Chemische Apparate. DIN 7002 Säurefestes Steinzeug, Schellen für Flanschenrohre (Täger: DECHEMA).

Bonn. Dr. phil. habil. Martin Kühn wurde zum Dozenten für Chemische Technologie an der Universität ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Danzig. Dr. phil. habil. Hans L. du Mont wurde beauftragt, an der Staatl. Akademie für praktische Medizin die physiologische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dresden. Dr. H. Frieser, a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Dresden, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Photographie übertragen.

Dr. W. Langenbeck, o. Prof., bisher Leiter der organischen Abteilung am Chemischen Institut der Universität Greifswald, wurde ab 1. August ds. Js. auf den Lehrstuhl für organische und organisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden berufen und zum Direktor des Instituts für organische Chemie ernannt, an Stelle von Prof. Dr. W. Steinkopf, dessen Entpflichtung aus Gesundheitsrücksichten auf besonderen Wunsch genehmigt worden war.

Graz. Doz. Dr. phil. habil. M. Pestemer, Universität Graz (physikalische Chemie), wurde zum außerplanm. Professor ernannt.

Halle. Prof. Dr. K. Freudenberg, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg; Prof. Dr. W. Hückel, Ordinarius für organische Chemie der Universität Breslau; Prof. Dr. C. Weygand, Universität Leipzig (organische Chemie) wurden zu Mitgliedern der Kaiserlich-Leopoldinisch-Carolinischen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt.

Hamburg. Der nicht beamtete a. o. Prof. Dr. H. Schmalfuß wurde zum außerplanm. Prof. für Biochemie einschl. Agrikulturchemie an der Universität ernannt.

Hann.-München. Dr. H. Süchting, o. Prof. für Agrikulturchemie an der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen in Hann.-Münden, Vorstand des Instituts für Bodenkunde, wurde das Treudienst-Ehrenzeichen in Gold für 40jährige treue Dienste verliehen.

Karlsruhe. Dr.-Ing. habil. H. Brückner wurde unter Zuweisung an die Fakultät für Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe zum Dozenten für Chemische Technik, insbesondere Chemie der Brennstoffe, ernannt.

Königsberg. Dr. phil. habil. Martin Schmeißer wurde die Dozentur für Chemie an der Universität erteilt.

München. Dr. E. Wiberg, außerplanm. Prof., wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. an der Universität München der Lehrstuhl für anorganische Chemie übertragen.

Rostock. Dr. K. Neumann, Dozent am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Berlin, wurde mit der Vertretung der Professur für Physikalische Chemie an der Universität Rostock ab 1. Mai ds. Js. beauftragt.

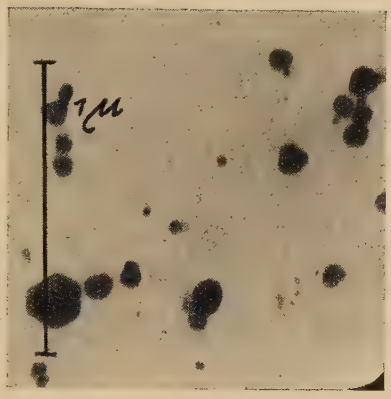
Tharandt. Dr. F. Schlotterbeck, Mitarbeiter am Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung der Forstlichen Hochschule Tharandt b. Dresden, ist am 4. September 1940 im Alter von 64 Jahren verstorben.

Wien. Dr. techn. habil. F. Spausta wurde unter Zuweisung an die Fakultät für technische Chemie der Technischen Hochschule Wien zum Dozenten für Chemie und Technologie des Erdöls ernannt.

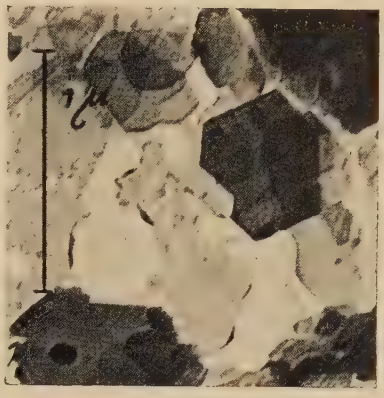
SIEMENS

ÜBERMIKROSKOP

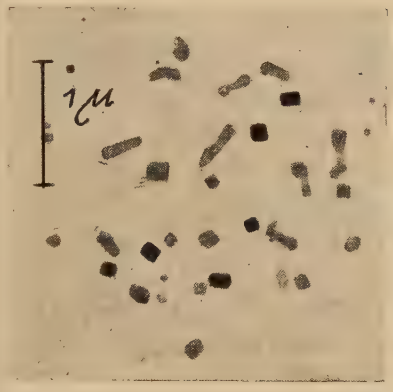
nach Ruska und v. Borries



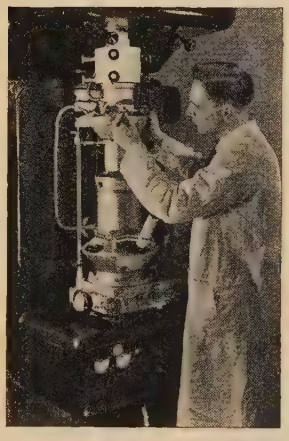
Kolloides Silber

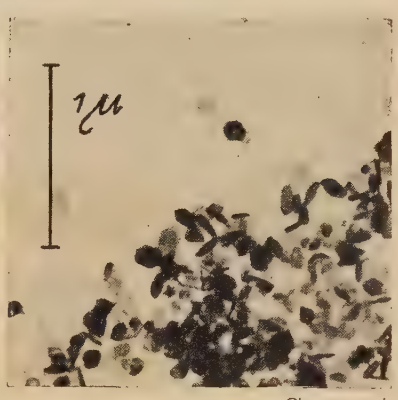


Zettlitzer Kaolin



Zigarrenrauch





Chromoxyd

Für mikroskopische Untersuchungen, die in das Gebiet der bisher „ultravisiblen" Strukturen fortgesetzt werden sollen, steht heute das Übermikroskop zur Verfügung. Es dient als

FORSCHUNGS-INSTRUMENT

für die Kolloidchemie, Silikatforschung, Farbstoffuntersuchung, Technik der Staube und Rauche und für die Faserstoffkunde; in der Biologie zur Strukturforschung, Hämatologie, Bakteriologie und Virusforschung · Seine Vorzüge: Auflösungsvermögen 5 bis 10 mµ · Helle Schirmbilder bei 4000- bis 40000facher Vergrößerung · Exposition der Platte 1 Sekunde Strahlspannung bis zu 85 kV, daher gute Objektdurchdringung · Wechsel des Objekts und der Platte je 1 Minute · Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereoaufnahmen · Bequeme Bedienung des Gerätes im Sitzen

UE 005

SIEMENS & HALSKE AG · WERNERWERK · BERLIN-SIEMENSSTADT

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — David Nutt, London — G. E. Stechert & Co., New York — Félix Alcan, Paris — Nicola Zanichelli, Bologna — Ruiz Hermanos, Madrid — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo

1940 **„SCIENTIA"** 34 Jahr

Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese

Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)

Schriftleiter: **G. B. Bonino - P. Bottazzi - G. Bruni - A. Palatini**
Generalsekretär: **Dokt. Paolo Bonetti**

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.; sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

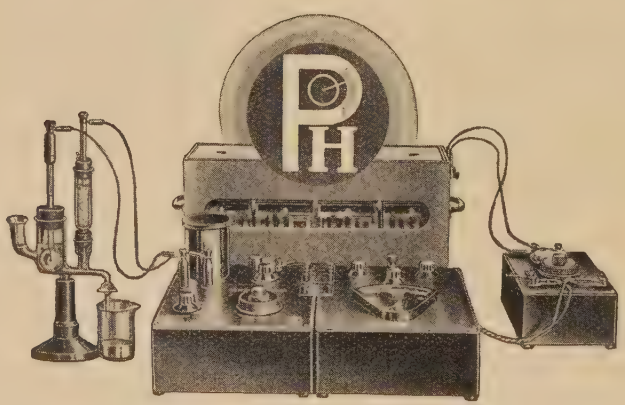
Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthält. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** (*Verlangen Sie vom Generalsekretär der* «Scientia» in Mailand *ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.*)

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

Auskünfte bei **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 23 Mailand (Italien)

ULTRA-JONOGRAPH



für p_H-, Säure- und Alkaligrade-Messung in allen Laboratorien universell verwendbar für Einzel- und Serienmessungen, Titrationen, Dauerkontrollen, registrierend und signalgebend, mit sämtlichen Elektrodenarten und für alle Lösungen.

Listen senden

F. & M. LAUTENSCHLÄGER

München 15, Lindwurmstraße 29—31

Wasser

Entkeimung
Enteisenung
Entsäuerung
Enthärtung
Klärung

für Behörden –
Industrie Gewerbe u. Haushalt

Offene u. geschlossene Anlagen in jeder Größe
Wasseraufbereitung jeder Art u. Menge
Keimfreies Trinkwasser
und Wasser für alle technischen Zwecke
Lieferung kompl. Wasserversorgungsanlagen.

Berkefeld-Filter Celle

PHOTOZELLEN
ORIGINAL-
PRESSLER
für alle photoelektrischen
Untersuchungen
und
Forschungsarbeiten
in der
Chemie

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Dielkometer

Meßgerät für dielektrische Untersuchungen bei Hochfrequenz
Meßzellen für die verschiedenartigsten Stoffe und Zwecke
Eichsubstanzen höchster Reinheit mit bestimmten DK-Werten

Verlangen Sie Prospekte und Literatur
Haardt & Co. A.-G., Düsseldorf
Reichsstr. 37/39
Unverbindliche Vorführung in unserem
Dielkometer-Laboratorium
Berlin-Südende, Mariendorfer Str. 29

Diesem Heft liegen zwei Prospekte bei:

von der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, über „Kieselgel (Blau-Gel)“;
von der Akademischen Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, über Nord und Weidenhagen, Handbuch der Enzymologie.

Die Ultrazentrifuge

Theorie, Konstruktion und Ergebnisse

Von Prof. Dr. **The Svedberg** und Dr. **K. O. Pedersen**

Dir. des Physikal.-Chem. Inst. der Univ. Upsala — Forschungsassist. am Physikal.-Chem. Inst. der Univ. Upsala

Unter Mitarbeit von

J. H. Bauer und **E. G. Pickels**, New York — **G. Boestad**, Stockholm — **E. O. Kraemer** und **J. B. Nichols**, Wilmington, Delaware — **O. Lamm**, Upsala — **A. S. Mc Farlane**, London, und **R. Signer**, Bern

XII, 433 Seiten, mit 154 Abb. und zahlreichen Tabellen (1940) Preis RM 35.—, in Leinen geb. RM 37.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 7. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Univers. Leipzig)

Das Buch wird jedem, der sich mit Ultrazentrifugierungen beschäftigt oder sich über die Möglichlichkeiten dieser wichtigen Untersuchungsmethode unterrichten will, hochwillkommen sein.

Die Naturwissenschaften

Von der allgemeinen Theorie der Sedimentation bis zu den kleinsten Einzelheiten der Versuchsmethodik ist in diesem Buche alles berücksichtigt, was zur Ultrazentrifugenforschung gehört. Es enthält erstmalig eine genaue, reichlich durch Skizzen ergänzte und alle Hilfsapparate umfassende Beschreibung der Konstruktion der Svedberg'schen Ultrazentrifugen sowie der Luftturbinen-Ultrazentrifuge von Bauer und Pickels (letztere aus der Feder der Erbauer). Eine ausführliche Darstellung der bisher erzielten Ergebnisse und ein vollständiges, nach Jahren geordnetes Literaturverzeichnis machen das Werk auch für Fernerstehende wertvoll.

Chemische Fabrik

Einführung in die technische Fließkunde

Von **G. W. Scott Blair,** M. A. (Oxon), Ph. D. (Lond.), A. I. C.

Head of the Chemistry Department, National Institute for Research in Dairying, University of Reading
Part-time Lecturer in Colloids, Sir John Cass Technical Institute, City of London

Deutsche Ausgabe von **H. Kauffmann,** Leipzig

VIII, 132 Seiten, mit 20 Abb. im Text und auf 1 Tafel (1940) Preis RM 8.—, in Leinen geb. RM 9.—

In vorliegendem Buche sind die technischen und experimentellen Erkenntnisse über die technische Fließkunde zusammengefaßt. Der Autor vermittelt in zuverlässiger Übersicht die neue Entwicklung dieses schwierigen, auch phänomenologisch überaus reichhaltigen Gebietes. . . . Das Buch eignet sich nicht nur zur Einführung Studierender und Chemiker in die technische Fließkunde, insbesondere in die technische Viskosimetrie, sondern vermittelt auch dem Fachmann eine zuverlässige Übersicht.

Melliand-Textilberichte

Das Buch ist einfach und verständlich geschrieben, und besondere Anerkennung verdient die klare und gute Übersetzung durch H. Kaufmann.

Seifensieder-Zeitung

Physiologisches Praktikum

Von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **E. Abderhalden**

Direktor des Physiologischen Universitäts-Institus Halle a. S.

4. völlig neu bearbeitete Auflage

Teil I: Physiologisch-chemisches Praktikum

VII, 88 Seiten, 70 Abbildungen. (1940) Kart. RM 3.—

Teil II: Allgemein-physiologisches Praktikum

XV, 160 Seiten, 176 Abbildungen. (1940) Kart. RM 7.—

*Der in der gesamten wissenschaftlichen Welt bekannte Forscher und Universitätslehrer gibt mit der **4.** völlig neu bearbeiteten Auflage seines „Physiologischen Praktikums" den jungen Studierenden der Medizin und den technischen Assistentinnen ein modernes und den neuen Ausbildungsvorschriften entsprechendes Buch.*

Der erste Teil vermittelt die Kenntnis aller grundlegenden Verfahren, die ohne größeren Zeitaufwand und ohne spezielleres Wissen durchgeführt werden können. — Der zweite Teil befaßt sich mit der Lehre von den Funktionen der Zellen, Gewebe, Organismen usw. Die Versuche sind vom Verfasser so gehalten, daß der Leser bald die anzuwendenden physikalischen, physikalisch-chemischen und sonstigen Methoden beherrscht.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

MEMBRANFILTER

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für
Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Verlangen Sie Liste Filt 5

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

---

Emil Paßburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

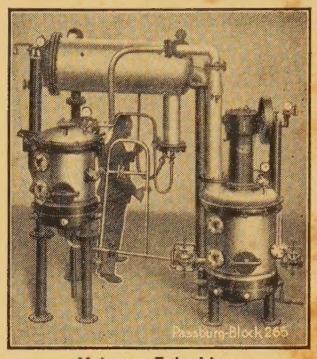
Berlin-Dahlem
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

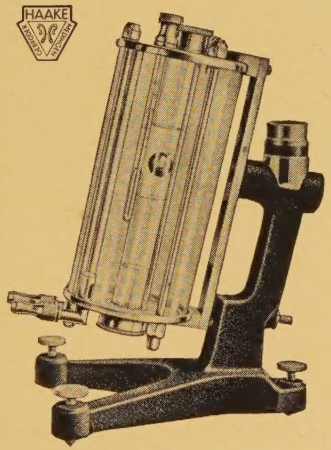
Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



Vakuum-Extrakteur

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)



HÖPPLER-

VISKOSIMETER D.R.P.

Der führende Absolutzähigkeitsmesser

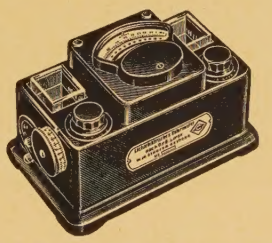
Unerreicht in: MESSBEREICH: 0,01 bis über 1000000 Centipoise
MESSGENAUIGKEIT: 0,1 bis 0,5 %

Gebrüder Haake, Medingen b. Dresden

Einbanddecken

für den **Band 90/91** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.— durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

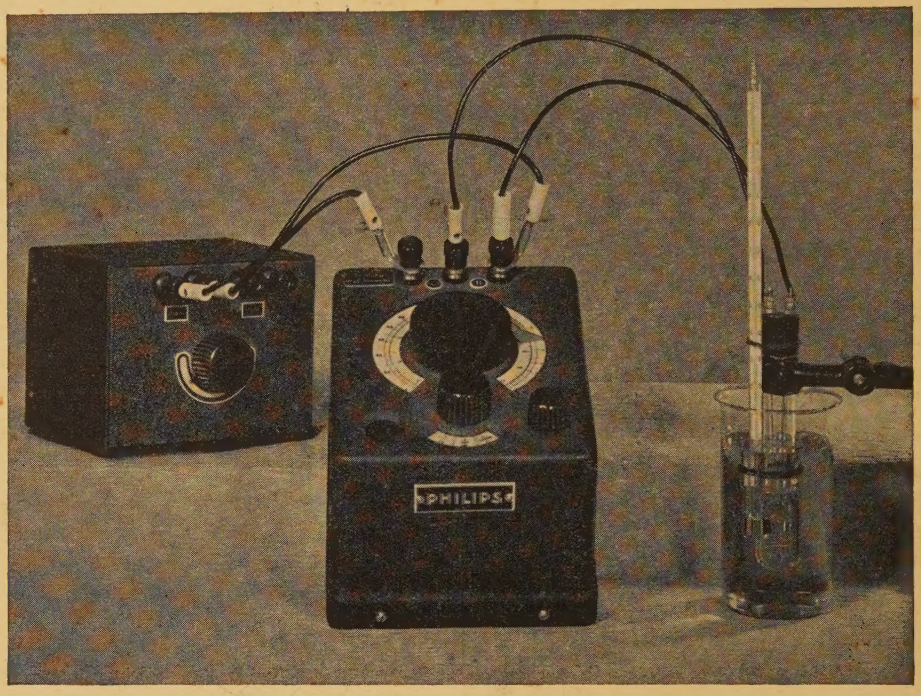
SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18
Fernruf: 85 08 88

PHILIPS

Leitfähigkeitsmesser

bestehend aus: Universal-Meßbrücke GM 4140
Meßzelle GM 4221 · NF-Oszillator GM 4260



Besondere Eigenschaften:

Widerstandsbereich: 0,1 Ohm bis 10^{-7} Ohm
(Leitfähigkeit: 10 Ohm^{-1} bis 10^{-7} Ohm^{-1})
Kapazitätsmeßbereich: 10 pF bis 10 μF
Vergleichsmessungen: direkt in % Meßspannung: nur ca. 1 Volt
Sinusförmige Meßfrequenz: 50 Hz oder 1000 Hz
Hohe Einstellgenauigkeit durch Kathodenstrahl-Nullzeiger mit Verstärker — Hohe Widerstandfähigkeit gegen elektrische Überlastung und mechanische Erschütterungen

Verlangen Sie bitte unsere Druckschriften!

PHILIPS-ELECTRO-SPECIAL

G. M. B. H.
Abteilung Meßgeräte und Spezialröhren

Berlin W 62, Kurfürstenstr. 126

VALVO